

Synthese und spektroskopische Untersuchung von Bishomofulvenen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS REINHARD KURZ
aus Marburg

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

Synthese und spektroskopische Untersuchung von Bishomofulvenen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

HANS REINHARD KURZ

aus Marburg

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

Synthese und nachträgliche
Untersuchung von Isomeren

Thema: Isomere

von Prof. Dr. R. W. Hoffmann
an der Philipps-Universität Marburg/Lahn
am 8. Juni 1976



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 8. Juni 1976

Tag der mündlichen Prüfung am: 23. Juni 1976

Berichterstatter: Prof. Dr. R. W. Hoffmann

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Diese Arbeit entstand unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. R.W. Hoffmann,
dem ich für die Unterstützung und die
vielen Anregungen herzlich danke.

Inhaltsübersicht

<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. Stabilisierende π -Elektronen Wechselwirkungen	1
1.1.1. Aromatizität	1
1.1.2. Fulvene	1
1.1.3. Homo-Wechselwirkungen	2
1.1.4. Bicycloaromatizität	3
1.1.5. 7-Methylenbornadien	4
1.2. Wechselwirkungen mit Ring-Systemen	5
1.2.1. endo-Tricyclo[3.2.1.o ^{2,4}]octan-Derivate	5
1.2.2. endo-Tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nonan-Derivate	7
1.3. 2,3-disubstituierte 7-Methylen-norbornadiene	10
1.4. Bicyclo[4.2.1]nonan-Derivate	12
2. Synthesen	17
2.1. endo-Tricyclo[3.2.1.o ^{2,4}]octan-Derivate	17
2.1.1. Test mit anti-7-Hydroxy-syn-7-methylnorbornen	19
2.2. 9-Methylenhomocunean	19
2.2.1. 9-Methylenhomocuban	20
2.2.2. Silber Ionen katalysierte Umlagerung des 9-Methylenhomocuban	22
2.3. endo-Tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nonan-Derivate	22

	Seite
2.4. Vorstufen für 2,3-disubstituierte	
7-Methylenbornadiene	24
2.4.1. 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-methoxy- 7,7-dimethoxynorbornen	26
2.4.2. 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-cyano- 7,7-dimethoxynorbornen	27
2.4.3. 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy- endo-2-methoxycarbonylnorbornen	29
2.4.4. 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy- norbornen-endo-2-carbonsäure-Natrium-Salz	32
2.5. Tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodecan-Derivate	35
2.5.1. Sterische Verhältnisse an C-11	36
2.5.2. Versuche zur Darstellung des 11-Methylen- tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca-3-en	38
2.5.3. Reaktion des Tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca- 3,7,9-trien-11-on mit Methyllithium	40
3. Spektroskopische Untersuchungen	43
3.1. ¹³ C-NMR-Spektren	43
3.1.1. Grundlagen	43
3.1.2. ¹³ C-NMR-spektroskopische Daten	45
3.1.3. Diskussion der $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen aus der endo-Tricyclo[4.2.1.0 ^{2,5}]nonan-Reihe	48
3.1.4. Diskussion der $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen der endo-Tricyclo[4.2.1.0 ^{2,5}]nonan-Reihe im Vergleich mit den Werten der Norbornan- und der endo-Tricyclo[3.2.1.0 ^{2,4}]octan-Reihe	50

3.1.5.	Versuch einer Korrelation zwischen ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten und Solvolys-Konstanten	55
3.1.6.	Tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodecan-Derivate	59
3.1.7.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen	62
3.2.	IR-Spektren	64
3.2.1.	Grundlagen	64
3.2.2.	IR-spektroskopische Daten	65
3.2.3.	Diskussion der IR-spektroskopischen Daten	67
3.2.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den IR Daten	69
4.	Additionsversuche mit Nucleophilen	71
4.1.	9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien	71
4.1.1.	Versuch zur Addition von Hydrid	71
4.2.	11-Methylen-tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca- 3,7,9-trien	72
4.2.1.	Versuche zur Addition von Yliden	73
4.2.2.	Versuch zur Addition von Hydrid	73
5.	Diskussion der Zuverlässigkeit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie als Methode zur Feststellung von Polarisierungen in Methylen-Verbindungen	74
6.	Zusammenfassung	76

Experimenteller Teil

7.	Experimenteller Teil	80
7.1.	Vorbemerkungen	80
7.2.	Standard-Reaktionen	82
7.2.1.	Dechlorierung	82
7.2.2.	Hydrolyse von Ketalen	82
7.2.3.	Wittig-Reaktion	83
7.3.	Versuche zur Synthese des 8-Methylen- endo-tricyclo[3.2.1.o ^{2,4}]octa-6-en	83
7.3.1.	Synthese des syn-8-Hydroxy-anti-8- methyl-endo-tricyclo[3.2.1.o ^{2,4}]octa-6-en	83
7.3.2.	Versuche zur Eliminierung mit (Carboxy- sulfamoyl)triäthylammoniumhydroxid- inner Salz-methylester	84
7.3.3.	Versuche zur Eliminierung mit Phosphoroxychlorid	85
7.3.4.	Umsetzung von anti-7-Hydroxy-syn-7- methylnorbornen mit (Carboxysulfamoyl)- triäthylammoniumhydroxid-inner Salz- methylester	86
7.4.1.	9-Methylenpentacyclo[4.3.o.o ^{2,5} .o ^{3,8} .o ^{4,7}]- nonan	87
7.4.2.	Umlagerung des 9-Methylenpentacyclo- [4.3.o.o ^{2,5} .o ^{3,8} .o ^{4,7}]nonan zum 9-Methylenpentacyclo[4.3.o.o ^{2,4} .o ^{3,8} .o ^{5,7}]- nonan	88
7.5.1.	9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]- nonan	89

7.5.2.	endo-Tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nona-9-on	89
7.5.3.	9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nonan	90
7.5.4.	endo-Tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nona-3,7-dien-9-on	91
7.5.5.	9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]- nona-3,7-dien	91
7.5.6.	9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]- nona-3-en	92
7.5.7.	endo-Tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nona-3-en-9-on	93
7.5.8.	9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nona-3-en	93
7.5.9.	1,6,7,8-Tetrachlor-9,9-dimethoxy-endo- tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nona-7-en	94
7.5.10.	9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]- nona-7-en	95
7.5.11.	endo-Tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nona7-en-9-on	95
7.5.12.	9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o ^{2,5}]nona-7-en	96
7.6.	Versuche zur Synthese des 7-Methylen- bicyclo[2.2.1]hepta-5-en-2,3-dion	96
7.6.1.	1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-methoxy-7,7- dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en	96
7.6.2.	1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-cyano-7,7- dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en	98
7.6.3.	Dechlorierung des 1,4,5,6-Tetrachlor-endo- 2-cyano-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en	98
7.6.4.	Versuch zur Darstellung von 7,7-Dimethoxy- 2-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-5-en	99
7.6.5.	1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-endo-2- methoxycarbonylbicyclo[2.2.1]hepta-5-en	101

7.6.6.	1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-hydroxymethyl- 7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en	101
7.6.7.	Versuch zur Dechlorierung des 1,4,5,6- Tetrachlor-endo-2-hydroxymethyl-7,7- dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en	102
7.6.8.	Versuch zur Verätherung des 1,4,5,6- Tetrachlor-endo-2-hydroxymethyl-7,7- dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en	103
7.6.9.	Dechlorierung des Rohproduktes aus der Verätherung des 1,4,5,6-Tetrachlor-endo- 2-hydroxymethyl-7,7-dimethoxybicyclo- [2.2.1]hepta-5-en	104
7.6.10.	Bicyclo[2.2.1]hepta-5-en-7-on-endo-2- carbonsäure	105
7.6.11.	7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-5-en- endo-2-carbonsäure	106
7.6.12.	7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-5-en-2-on	107
7.6.13.	Versuch zur Oxidation des 7-Methylen- bicyclo[2.2.1]hepta-5-en-2-on	109
7.7.	Synthesen mit Tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]- dodecan-Derivaten	109
7.7.1.	11-Methylen-tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca- 3,7,9-trien	109
7.7.2.	11-Methylen-tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca- 7,9-dien	110
7.7.3.	Versuch zur Darstellung des 11-Methylen- tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca-3-en	110

	Seite
7.7.4. Versuch zur Addition von Methyllithium an Tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca-3-en-11-on	111
7.7.5. Versuch zur Reaktion von trans-3,4- Dichlortricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca-7,9- dien-11-on	111
7.7.6. Versuch zur Addition von Methyllithium an trans-3,4-Dichlortricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]- dodeca-7,9-dien-11-on	112
7.7.7. Versuch zur Synthese des exo-3,4-Epoxy- tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca-7,9-dien-11-on	112
7.7.8. Reaktion des Tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca- 3,7,9-trien-11-on mit Methyllithium	114
7.8. Versuche zur Addition von Nucleophilen	115
7.8.1. Versuch zur Reduktion des 9-Methylen- bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien mit Lithiumaluminiumhydrid	115
7.8.2. Versuch zur Reduktion des 11-Methylen- tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien mit Lithiumaluminiumhydrid	116
7.8.3. Versuch zur Reaktion von 11-Methylen- tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien mit Triphenylphosphoniummethyld	116
7.8.4. Versuch zur Reaktion von 11-Methylen- tricyclo[4.4.1.1 ^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien mit Dimethylsulfoniummethyld	117
<u>Literaturverzeichnis</u>	118

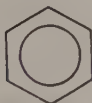
THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Stabilisierende π -Elektronen Wechselwirkungen

1.1.1. Aromatizität ¹⁾

Treten pericyclisch ²⁾ angeordnete Doppelbindungen in Wechselwirkung miteinander, so kommt es bei einer π -Elektronen Zahl von $4n+2$ zu einer Stabilisierung des Moleküls; man bezeichnet dieses Phänomen als Aromatizität. Das beste Beispiel dafür ist das Benzol (1) ^{1a)}, aber auch geladene Teilchen wie das Cyclopentadienyl-Anion (2) ^{1b)} erfüllen die Voraussetzungen.



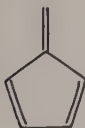
1



2

1.1.2. Fulvene ^{1c)}

Bei gekreuzt konjugierter Anordnung der -formal dem Benzol (1) entsprechenden- drei π -Bindungen gelangt man zum Fulven (3), bei dem die semicyclische Doppelbindung in der in 3a formulierten Weise polarisiert ist, um die von der Hückel-Regel geforderten $4n+2$ π -Elektronen im Ring zu erreichen.



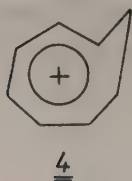
3



3a

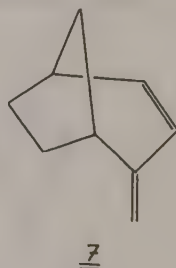
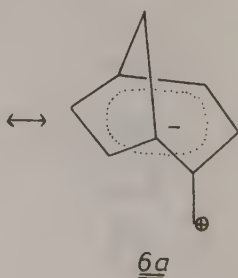
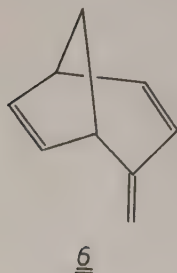
1.1.3. Homo-Wechselwirkungen ^{1d)}

In speziellen Fällen können auch π -Orbitale an nicht direkt miteinander verbundenen Kohlenstoff Atomen pericyclische Wechselwirkungen miteinander eingehen, die zur Stabilisierung führen. Beim Homotropylium-Kation (4) wird so ein Aromaten-analoger Zustand erreicht; man spricht von Homoaromatizität.



Homoaromatizität wird auch beobachtet, wenn zwei oder drei formal isolierte π -Systeme in pericyclische Wechselwirkung miteinander treten, zum Beispiel im Trishomobenzol (5) ³⁾.

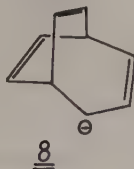
Bei gekreuzt konjugierter Anordnung einer Doppelbindung in einem solchen System erhält man ein Homofulven. Als Beispiel dafür sei das von M. Sakai ⁴⁾ untersuchte Bishomofulven 4-Methylenbicyclo[3.2.1]-octa-2,6-dien (6) genannt, bei dem die gegenüber



dem 4-Methylenbicyclo[3.2.1]octa-2-en (7) auftretende Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung (6a) mit ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten belegt ist.

1.1.4. Bicycloaromatizität ^{2,5)}

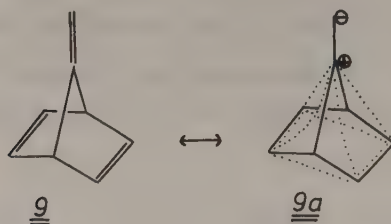
Die Wechselwirkung dreier formal isolierter π -Systeme kann auch bei longicyclischer Anordnung ²⁾ -wie beim Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trienyl-Anion (8)- zu einem stabilisierenden Effekt führen; man bezeichnet das Phänomen als Bicycloaromatizität. Voraussetzung ist dabei eine π -Elektronen Zahl von $4n$, wie das M. Goldstein ²⁾ in seinem Konzept fordert.



Wie bei Aromaten und Homoaromaten sollten auch zu Bicycloaromaten korrespondierende Verbindungen mit gekreuzt konjugierter Anordnung einer Doppelbindung existieren, die Bicyclofulvene.

1.1.5. 7-Methylenbornadien (9) ⁶⁾

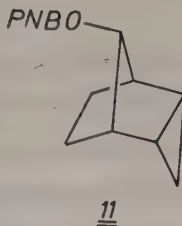
So haben Untersuchungen am 7-Methylenbornadien (9) gezeigt, daß es den Charakter eines Bicyclofulvens (9a) ^{7,8)} hat. Dies manifestiert sich nicht nur in den spektroskopischen Daten, sondern auch in der erhöhten Reaktivität der semicyclischen Doppelbindung gegenüber elektrophilen Reagenzien.



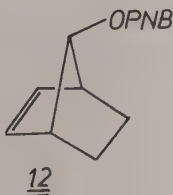
1.2. Wechselwirkungen mit Ringsystemen

1.2.1. endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-Derivate

Eine semicyclische Doppelbindung kann aber nicht nur mit endocyclischen Doppelbindungen in Wechselwirkung treten; auch die Walsh-Orbitale räumlich geeignet angeordneter Cyclopropan-Ringe sind dazu in der Lage, wie die Photoelektronen-spektroskopische Untersuchung des 8-Isopropyliden-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octa-7-en (10) gezeigt hat ¹⁰⁾.



Außerdem ergaben sich aus den Solvolysengeschwindigkeiten des endo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-anti-8-yl-paranitrobenzoat (11) und des anti-7-Norbornenylparanitrobenzoat (12) ^{11,12)} Hinweise darauf, daß eine positive Ladung an C-8 von 11 durch Wechselwirkung mit dem Cyclopropan-Ring besser stabilisiert wird als eine positive Ladung an C-7 von 12 durch Wechselwirkung mit der Doppelbindung.



Es wäre deshalb von Interesse, welchen Einfluß die Wechselwirkung eines Cyclopropan-Ringes mit der semicyclischen Doppelbindung im 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (13) ¹³⁾ auf die Polarität des π -Systems hat.



13



14



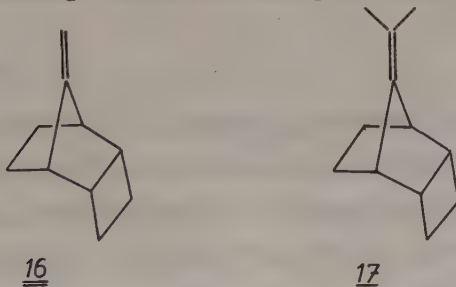
15

Weiterhin sollte untersucht werden, welchen Einfluß eine zusätzliche endocyclische Doppelbindung im 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octa-6-en (14) hat. Eine Bicyclofulven-Wechselwirkung aller drei π -Teilsysteme im Sinne von 9a sollte bei 14 auszuschließen sein, da eine direkte Wechselwirkung zwischen der endocyclischen Doppelbindung und den Walsh-Orbitalen des endo-Cyclopropan-Ringes nicht möglich ist ¹⁴⁾.

Auch das 9-Methylenhomocunean (15) sollte in die Untersuchung einbezogen werden, da bei diesem die Walsh-Orbitale zweier Cyclopropan-Ringe mit der semicyclischen Doppelbindung in Wechselwirkung treten können.

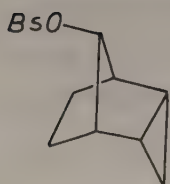
1.2.2. endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan-Derivate

Prinzipiell sollten auch die Walsh-Orbitale des Cyclobutan-Ringes im 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan (16) in der Lage sein, mit der semicyclischen Doppelbindung in Wechselwirkung zu treten.

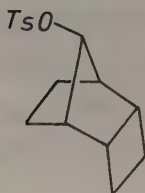


Die Photoelektronen-spektroskopische Untersuchung des 9-Isopropyliden-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan (17) hat jedoch gezeigt ¹⁵⁾, daß die Wechselwirkung zwischen Cyclobutan-Ring und semicyclischer Doppelbindung wesentlich geringer ist als zwischen Cyclopropan-Ring und semicyclischer Doppelbindung in 13.

Diesem Befund parallel laufen die Ergebnisse aus Solvolysen-Versuchen ^{12,16)}, die anhand der Geschwindigkeitskonstanten zeigten, daß der Cyclopropan-Ring bei der Solvolyse des Brosylates 18 die positive Ladung viel wirkungsvoller stabilisieren kann als der Cyclobutan-Ring bei der Solvolyse des Tosylates 19.

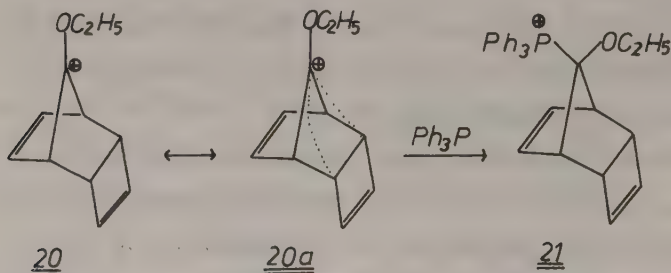


18



19

Andererseits diskutiert P.Schipper¹⁷⁾ für das 9-Äthoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-yl-Kation (20) eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen C-9 und dem Cyclobuten-Ring im Sinne von 20a; er stützt sich dabei auf ¹H-NMR-spektroskopischen Daten sowie die ausschließliche Bildung des Derivates 21 bei der Einwirkung von Triphenylphosphin auf 20.



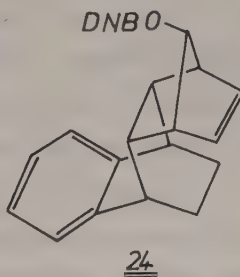
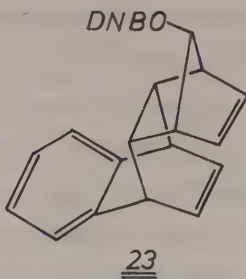
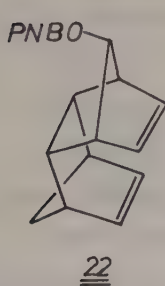
Eine prinzipiell mögliche laticyclische Wechselwirkung²⁾ zwischen C-9 und den Doppelbindungen, wie sie in 20b formuliert ist, wird durch die Bildung von 21 unwahrscheinlich gemacht.



20b

Das Vorhandensein solcher laticyclischer Wechselwirkungen schließen E.Allred und J.Hinshaw ¹⁸⁾ aus der größeren Solvolysengeschwindigkeit des Paranitrobenzoates 22 gegenüber dem anti-7-Norbornenylparanitrobenzoat (12).

Diese Auffassung wird allerdings von L.Paquette ¹⁹⁾ verworfen; er konnte nämlich bei dem Dinitrobenzoat 23 keine größere Solvolysengeschwindigkeit als bei dem Dinitrobenzoat 24 feststellen.



Ob im 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-3,7-dien (25) laticyclische Wechselwirkungen auftreten



25

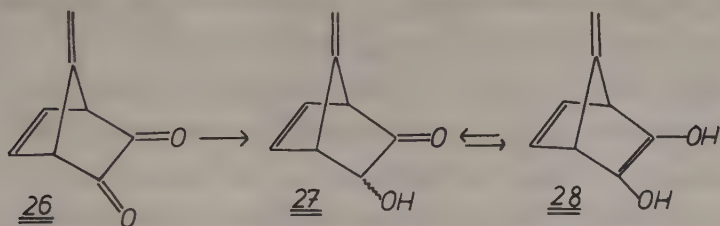
und inwieweit die semicyclische Doppelbindung in die Wechselwirkungen einbezogen ist, sollte durch ¹³C-NMR-spektroskopische Messungen untersucht werden.

1.3. 2,3-disubstituierte 7-Methylenbornadiene

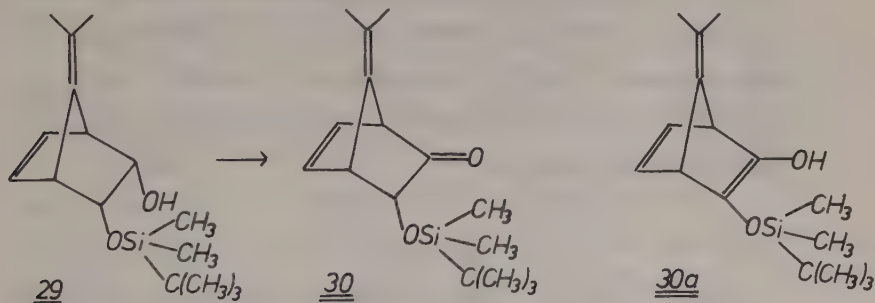
Von prinzipiellem Interesse für das Verständnis der Wechselwirkungen im 7-Methylenbornadien (9) wäre die Kenntnis von Substituenteneinflüssen; ganz besonders würden Substituenten an C-2 und C-3 interessieren, da durch sie die energetische Lage eines der drei π -Teilsysteme gezielt verändert werden könnte.

Es sollte daher versucht werden, das 2,3-Dihydroxy-7-methylenbornadien (28) zu synthetisieren; als Vorstufe für 28 sollte das 7-Methylenbornen-2,3-dion (26) dienen, aus dem durch partielle Reduktion das 3-Hydroxy-7-methylenbornen-2-on (27) zugänglich sein sollte.

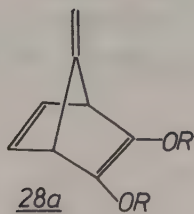
27 sollte mit 28 im Gleichgewicht stehen, wobei interessiert, ob die Bicyclofulven-Wechselwirkung die Enol-Form 28 in der Tautomerie bevorzugt.



Die Ergebnisse von G.A. Russel ^{20,21)}, der bei der Oxidation des Alkohols 29 das Keton 30 und nicht das Enol 30a erhalten hat, machen diese Möglichkeit allerdings unwahrscheinlich.



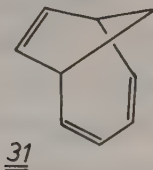
Sollte das Gleichgewicht nicht auf der Seite von 28 liegen, müßte ein Derivat 28a synthetisiert werden, bei dem die Hydroxyl-Protonen durch organische Reste ersetzt sind.



Die Untersuchung der Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung in 26 bietet einen weiteren interessanten Aspekt: Einerseits stehen an C-2 und C-3 die zur Ausbildung eines Bicyclofulven-Systems benötigten π -Orbitale zur Verfügung, andererseits tragen C-2 und C-3 aber positive Partialladungen. Um die für ein Bicyclofulven geforderte π -Elektronen Zahl von $4n$ zu erreichen, könnten π -Elektronen aus der semicyclischen Doppelbindung ins Ringsystem abgegeben werden, wodurch -bezogen auf 9- eine Umkehrung der Polarisierung erreicht würde.

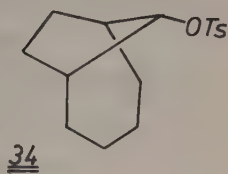
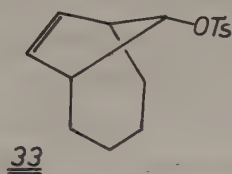
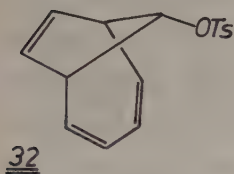
1.4. Bicyclo[4.2.1]nonan-Derivate

Photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt ³⁾, daß im Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (31) keine Wechselwirkungen zwischen Monoen- und Dien-Teil vorhanden sind.

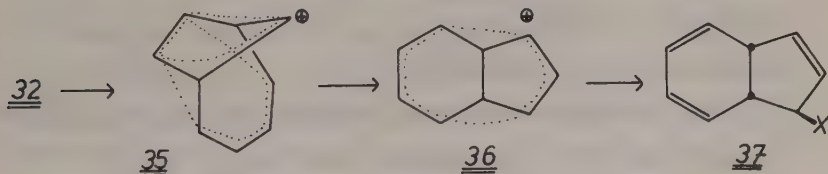


Solvolyse-Versuche mit den Tosylaten 32, 33 und 34 zeigten jedoch eine starke Abhängigkeit der Solvolysengeschwindigkeit vom Sättigungsgrad der Bicyclen ^{22,23)}.

Die Solvolyse von 32 verläuft um den Faktor 10^4 schneller als die von 33 und um den Faktor 2×10^4 schneller als die von 34.



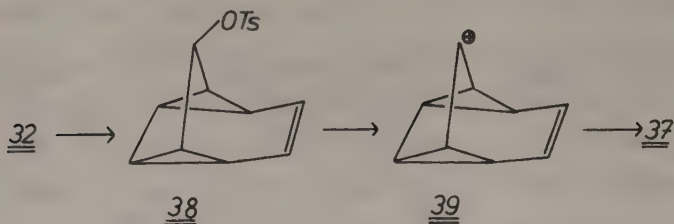
Das wird als Anzeichen für eine bei 32 durch Ladungsdelokalisierung erreichte Stabilisierung des intermediären Kations gewertet. Für dieses wird die Struktur des delokalisierten Kations 35 vorgeschlagen ^{24,25}).



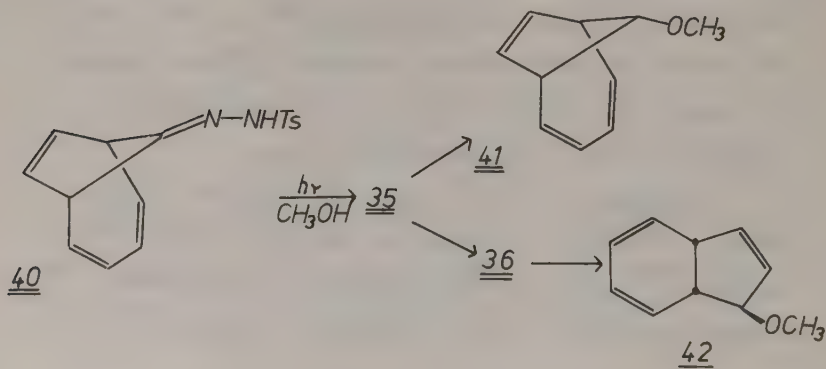
Bei der Solvolyse von 32 entsteht -wie auch bei der Solvolyse von dessen anti-Epimeren ²⁶⁾- in 99% Ausbeute ein exo-2-cis-Dihydroindenyl-Derivat (37), aus dessen Bildung auf die Umlagerung von 35 zu einem Bishomotropylum-Kation (36) geschlossen wird.

W. Kirmse postulierte als der Solvolyse vorgelagerten Schritt eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion ²⁷⁾. Das dabei entstehende tetracyclische Tosylat 38 ergäbe bei der Solvolyse ein Kation 39

aus dem die Bildung von 37 ebenso gut erklärt werden könnte wie aus 36.

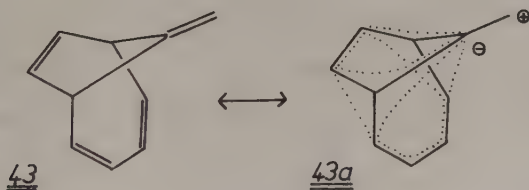


Dieses Konzept ist aber nicht mit den neuerdings beobachteten Lösungsmittelleffekten ²⁶⁾ bei der Solvolyse und den Verhältnissen der Solvolysengeschwindigkeiten von 32 und dessen anti-Epimeren in Einklang zu bringen. Außerdem sprechen Kirmses eigene Ergebnisse bei der Photolyse des Tosylhydrazones 40, bei der in je circa 45% Ausbeute das syn-9-Methoxybicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (41) und das exo-2-Methoxy-cis-dihydroinden (42) gebildet werden, gegen eine Zwischenstufe vom Typ 38.

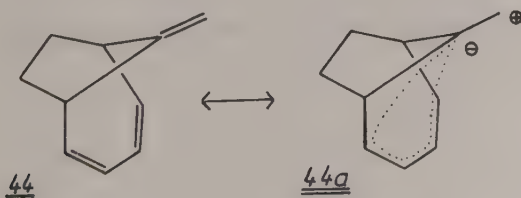


Die Photoelektronen-spektroskopische Untersuchung des 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (43)^{28,29a)} zeigte geringe konjugative Wechselwirkungen. Im ¹³C-NMR-Spektrum wurde eine geringe Fulven-analoge Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung festgestellt²⁸⁾.

Diese geringe konjugative Wechselwirkung ist vom Vorhandensein aller drei endocyclischen sowie der semicyclischen Doppelbindung abhängig^{3,29a)} und könnte durch die Beteiligung einer Bicyclofulven-Struktur 43a erklärt werden.



Beim 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (44) ließ sich Photoelektronen-spektroskopisch praktisch keine Orbitalwechselwirkung feststellen^{29a)}; wodurch die ¹³C-NMR-spektroskopisch beobachtete^{29b)} Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung verursacht wird ist unklar. Eine Bishomofulven-Wechselwirkung (44a) ist unwahrscheinlich, da sie Photoelektronen-spektroskopisch nachweisbar sein müßte.

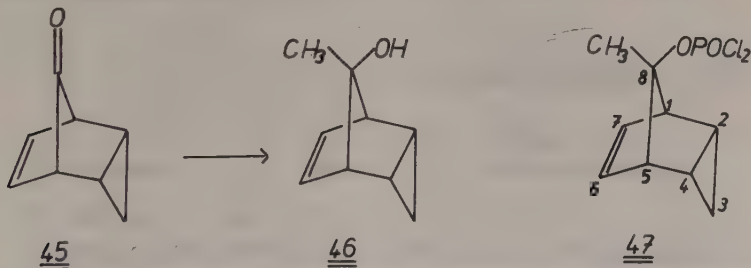


Es wäre von grundlegendem Interesse, ob die spektroskopisch diagnostizierte Polarisierung in 43 und 44 real ist und ob diese Verbindungen in Fulven-analoger Weise mit Nucleophilen reagieren.

2. Synthesen

2.1. endo-Tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octan-Derivate

Da erste Versuche, das 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en (44) durch Wittig-Reaktion aus dem endo-Tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en-8-on (45)³⁰⁾ zu erhalten, wegen der Instabilität von 45^{31,32)} fehlgeschlagen waren⁹⁾, wurde durch Addition von Methyllithium an 45 in 33% Ausbeute das syn-8-Hydroxy-anti-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en (46) synthetisiert.

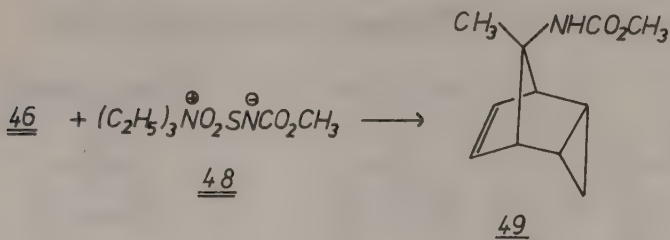


Bei Versuchen, durch Phosphoroxychlorid in Pyridin^{33,34)} Wasser aus 46 zu eliminieren, wurde nicht 44 erhalten sondern nur das Phosphorsäure-Derivat 47, das nicht in reiner Form isoliert und charakterisiert werden konnte.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten von 47 belegen die -nach den Ergebnissen von M. Baird und C. Reese¹³⁾ erwartete- syn-Konfiguration der Hydroxyl-Gruppe von 46: 6-H, 7-H und die Protonen der Methyl-Gruppe sind gegenüber 46 praktisch nicht verschoben; 1-H und 5-H

sind um 1,4 ppm zu tieferem Feld, 2-H und 4-H sind um 0,7 ppm zu höherem Feld und 3-H (endo-exo) sind um circa 0,4 ppm zu höherem Feld als in 46 verschoben.

Bei Versuchen, die Eliminierung von Wasser aus 46 nach der Methode von E.M. Burgess ³⁵⁾ mit dem Inner-Salz 48 zu erreichen, wurde nicht 14 erhalten sondern in 28% Ausbeute der Carbaminsäureester 49.

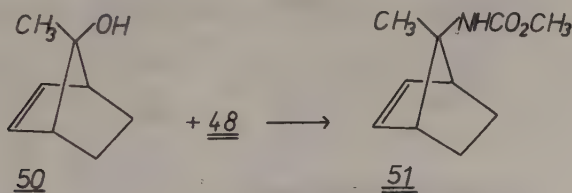


Im ¹H-NMR-Spektrum von 49 sind die wesentlichen Verschiebungen gegenüber 46, die bei 47 auftraten, qualitativ wiederzufinden: 1-H und 5-H sind um 0,4 ppm zu tieferem Feld und 2-H und 4-H sind um 0,4 ppm zu höherem Feld als in 46 verschoben.

Da 14 inzwischen durch eine schonende Wittig-Reaktions Variante gewonnen werden konnte ⁹⁾, wurden keine weiteren Eliminierungs-Versuche mit 46 unternommen.

2.1.1. Test mit anti-7-Hydroxy-syn-7-methyl-norbornen (50)

Zur Überprüfung der Frage, ob das Verhalten von 46 gegenüber dem Eliminierungsreagenz 48 - von dem bekannt ist, daß es mit primären Alkoholen Carbaminsäureester bildet ³⁵⁾ - auf Einflüssen durch den Cyclopropan-Ring beruht, wurde 50 ³⁶⁾ mit 48 umgesetzt.



Als einziges Produkt wurde in 21% Ausbeute der zu 49 analoge Carbaminsäureester 51 isoliert.

Das im Hinblick auf die Literatur ungewöhnliche Verhalten von 46 bei der Umsetzung mit 48 ist offensichtlich nicht auf Einflüsse des Cyclopropan-Ringes zurückzuführen.

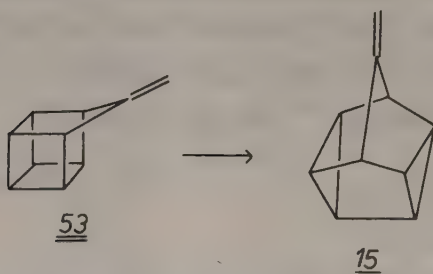
2.2. 9-Methylenhomocunean (15)

Da das Homocunean-9-on (52) überaus Basen-labil ist ³⁷⁾, wurde nicht versucht, 15 durch Wittig-Reaktion aus 52 zu erhalten.



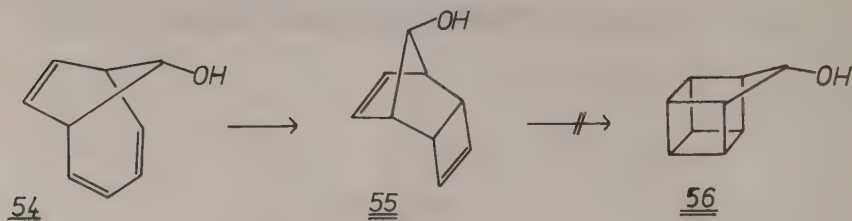
52

Vielmehr sollte 15 durch Silber-Ionen katalysierte Umlagerung ³⁸⁻⁴⁴⁾ aus dem 9-Methylenhomocuban (53) hergestellt werden.

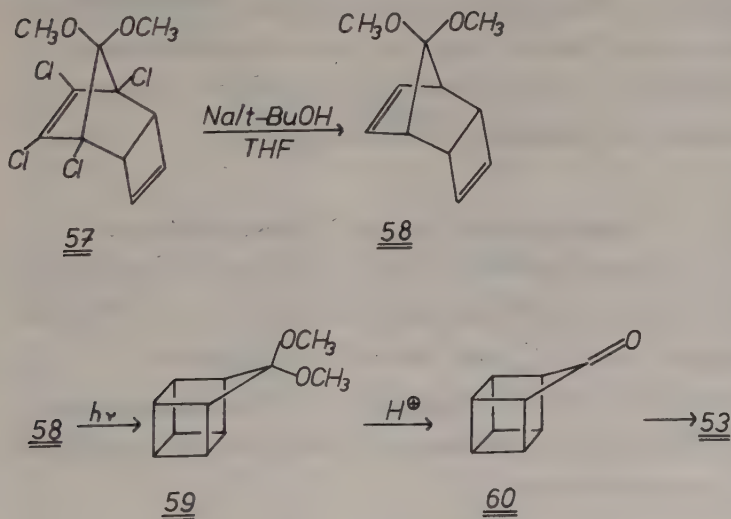


2.2.1. 9-Methylenhomocuban (53)

Die Synthese des als Vorstufe für 53 benötigten Homocuban-9-on (60) ^{45,46,47)} wurde zunächst nach der Methode von M.Sakai ¹⁶⁾ versucht, der durch Photoreaktion aus dem syn-9-Hydroxybicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (54) das syn-9-Hydroxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,4}]nona-3,7-dien (55) erhalten hatte. Die intramolekulare Photocycloaddition von 55 zum Homocuban-9-ol (56) konnte jedoch nicht reproduziert werden.



Aus dem 1,6,7,8-Tetrachlor-9,9-dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-3,7-dien (57)⁴⁸⁾ hatte M.T.Reetz⁴⁹⁾ das 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]-nona-3,7-dien (58) erhalten, das durch Belichten in Aceton in das 9,9-Dimethoxyhomocuban (59) überführt wurde. Aus 59 wurde durch Hydrolyse mit 20% HClO₄ in 73% Ausbeute 60 erhalten, das durch Wittig-Reaktion in 63% Ausbeute in 53 überführt wurde.



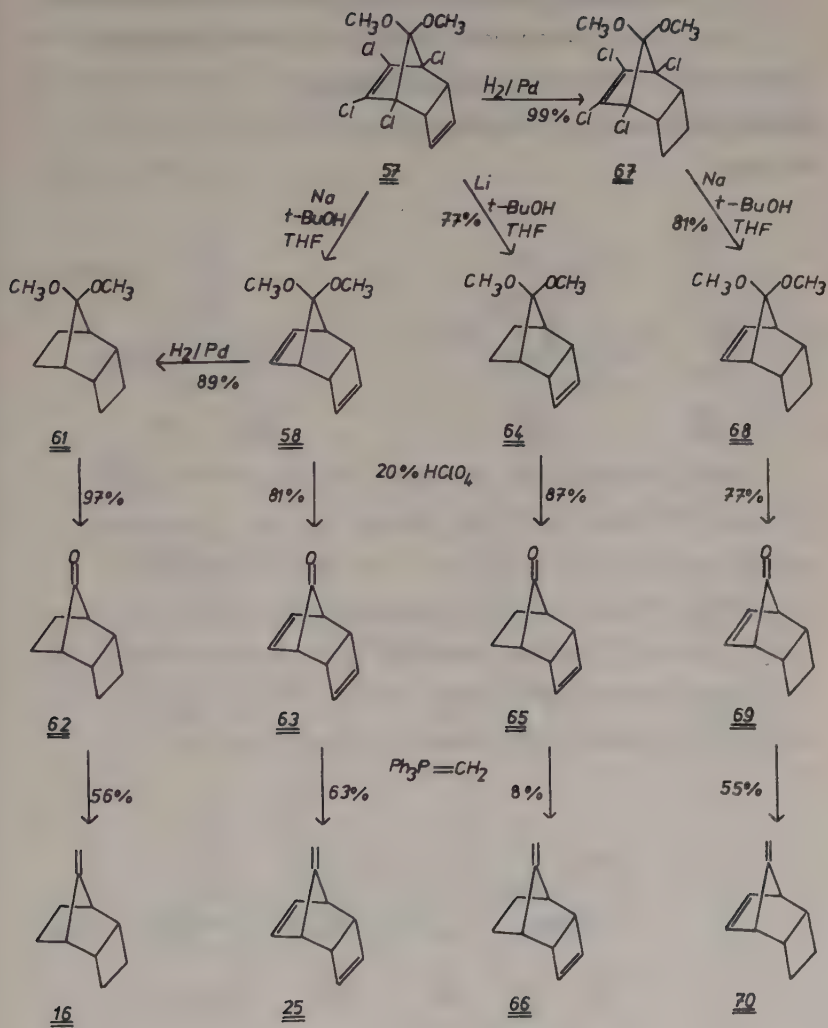
Inzwischen wurde von W.G.Dauben⁵⁰⁾ ein entsprechendes Verfahren zur Synthese von 60 vorgestellt; bei diesem wird 57 der Photoreaktion unterworfen, und die Dechlorierung⁵¹⁾ erfolgt auf der Stufe des Homocuban-Derivates.

2.2.2. Silber-Jonen katalysierte Umlagerung
des 9-Methylenhomocuban (53)

Die Umlagerung von 53 zu 15 gelang mit Silber-tetrafluoroborat in Aceton in 95% Ausbeute; allerdings wurden dazu mehr als äquivalente Mengen an Silber-Salz benötigt, um die Reaktion mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit ⁴³⁾ ablaufen zu lassen. Anscheinend bildet die semicyclische Doppelbindung von 53 unter den Reaktionsbedingungen einen Komplex mit den Silber-Jonen, dessen Stabilität so groß ist, daß die im Gleichgewicht vorhandenen freien Silber-Jonen nicht ausreichen, um die Reaktion genügend zu katalysieren.

2.3. endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan-Derivate

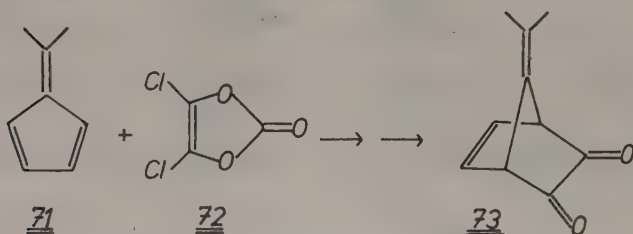
Ausgangsverbindung für die Synthese verschieden dehydrierter 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan-Derivate war 57 ⁴⁸⁾, aus dem durch Kombination verschiedener Standardmethoden in im Reaktionsschema 1 erläutelter Weise die Methylen-Verbindungen 16, 25, 66 und 70 gewonnen wurden.



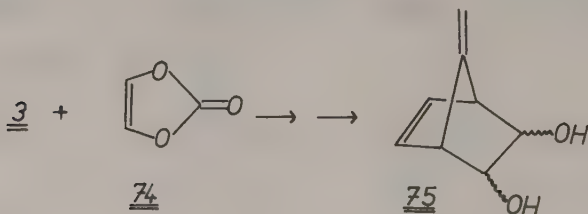
Reaktionsschema 1

2.4. Vorstufen für 2,3-disubstituierte Norbornadiene

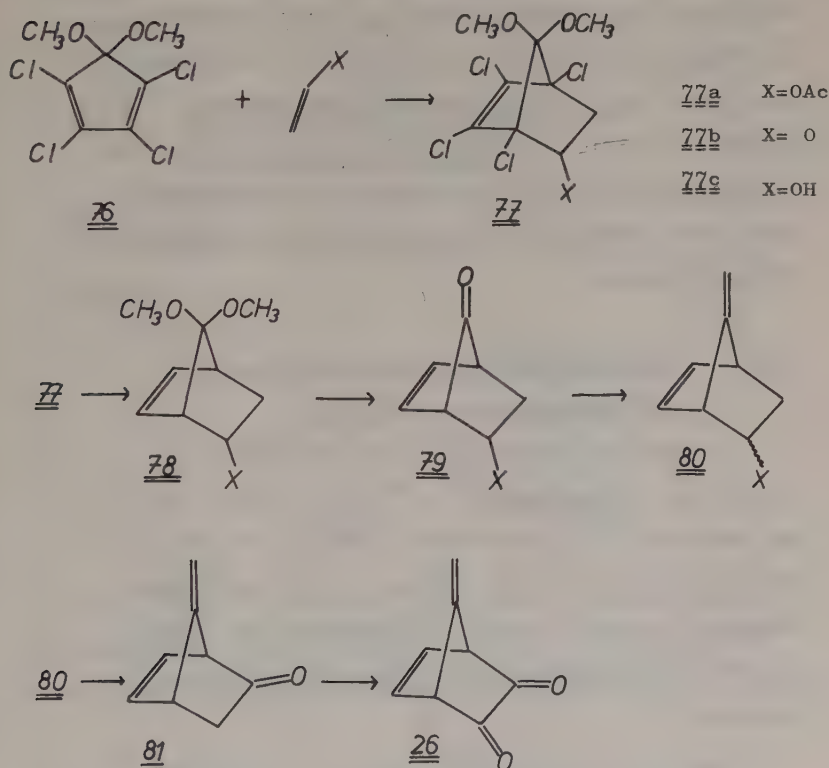
Das 26 entsprechende 7-Isopropylidennorbornen-2,3-dion (73) wurde von R.L.Blankespoor⁵⁵⁾ aus Dimethylfulven (71) und Dichlorvinylencarbonat (72) gewonnen.



Eine entsprechende Synthese für das 7-Methylen-norbornen-2,3-dion (26) aus Fulven (3) und 72 scheint wenig aussichtsreich, da 3 unter den für die Reaktion notwendigen Temperatur-Bedingungen nicht stabil ist. Das Gleiche gilt für die Addition von Vinylencarbonat (74) an 3, wobei analog der Methode von Haq²¹⁾ das 7-Methylen-norbornen-2,3-diol (75) gewonnen werden könnte.



Für die Synthese von 26 sollte daher nach dem im Reaktionsschema 2 dargelegten allgemeinen Konzept vorgegangen werden. 26 sollte dabei durch Oxidation mit Selendioxid ^{58,59,60} aus dem 7-Methylenbornen-2-on (81) zugänglich sein.



Reaktionsschema 2

Allerdings muß beim Arbeiten nach diesem Konzept beachtet werden, daß die Gruppe X den Bedingungen der reduktiven Dechlorierung ^{51,52,53)} standhält.

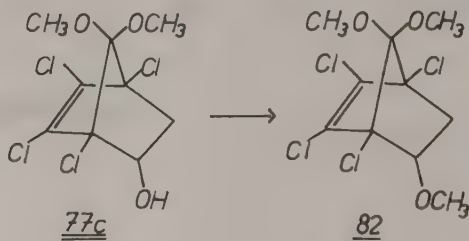
So zersetzt sich zum Beispiel das endo-2-Acetoxy-1,4,5,6-tetrachlor-7,7-dimethoxy-norbornen (77a) ⁵⁶⁾ beim Versuch der Dechlorierung vollkommen ⁵⁷⁾.

Weiterhin ist bekannt, daß das 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxynorbornen-2-on (77b) bei Einwirkung von Säure oder Base Umlagerungsreaktionen eingeht ⁵⁶⁾.

Es besteht daher die Möglichkeit, daß ganz allgemein Verbindungen vom Typ 77, bei denen X eine reaktive Sauerstoff-Funktion ist, sich nicht für die geplante Synthese eignen.

2.4.1. 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-methoxy-7,7-dimethoxynorbornen (82)

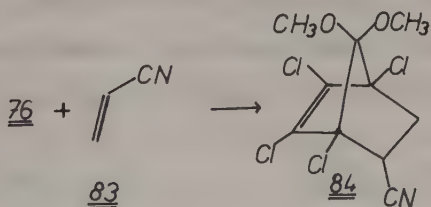
Da sich 77a nicht ohne Zersetzung nach der Methode von P.G.Gassmann ^{51,53)} dechlorieren läßt ⁵⁷⁾ und auch das 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-hydroxy-7,7-dimethoxynorbornen (77c) ⁵⁶⁾ unter den Reaktionsbedingungen zersetzt wurde, wurde versucht, den Alkohol 77c mit Natriumhydrid und Methyljodid in THF zu veräthern ⁶¹⁾.



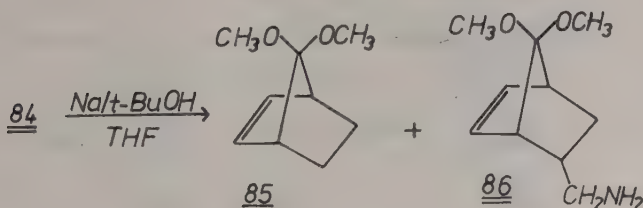
Dabei konnte zwar durch Vakuumdestillation eine flüchtige Substanz gewonnen werden, jedoch zeigte schon das ^1H -NMR-Spektrum, daß neben 82 noch viel Verunreinigungen vorhanden waren. Aus diesem Gemisch mit Nebenprodukten ließ sich 82 nicht in reiner Form isolieren. Außerdem war die Ausbeute so gering (7%), daß die Weiterverfolgung der Synthese nicht lohnte.

2.4.2. 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-cyano-
7,7-dimethoxynorbornen (84)

Die Addition von Acrylnitril (83) an Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien (76)⁶²⁾ verlief in 76% Ausbeute zu 84.



Bei der Dechlorierung von 84 wurden in jeweils circa 14% Ausbeute das 7,7-Dimethoxynorbornen (85) und das endo-2-Aminomethyl-7,7-dimethoxynorbornen (86) isoliert.

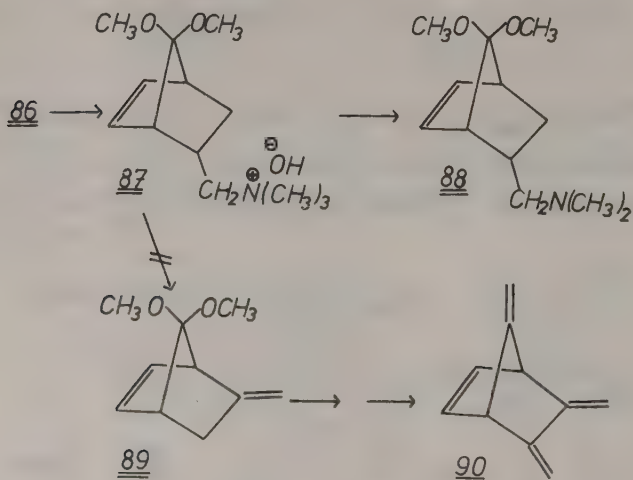


Dabei hat die Cyano-Gruppe einmal als Pseudohalogen unter Austausch gegen Wasserstoff reagiert ^{63,64,65}), und im zweiten Falle wurde sie als Bouveault-Blanc Substrat reduziert ⁶⁶).

Somit ist auch 84 als Ausgangsmaterial für die geplante Synthese ungeeignet.

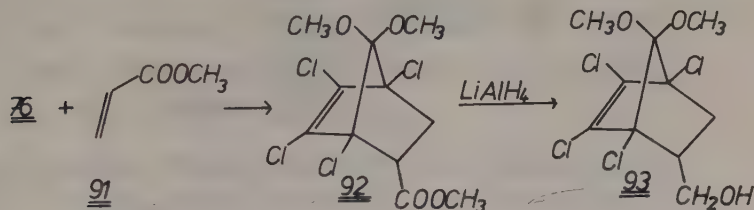
Ausgehend von 86 könnte man eventuell zu dem 2,3,7-Trimethylnorbornen (90) gelangen, dessen interessantes π -System ^{67,68}) möglicherweise zu Bicyclofulven-Wechselwirkungen befähigt ist.

Aus 86 wurde deshalb mit Methyljodid und Silberoxid ^{69,70}) das quartäre Ammoniumhydroxid 87 hergestellt und ohne Reinigung der Thermolyse unterworfen. Dabei wurde nicht das erwartete 7,7-Dimethoxy-2-methylnorbornen (89) sondern das 7,7-Dimethoxy-endo-2-dimethylaminomethylnorbornen (88) in 51% Ausbeute bezogen auf 86 erhalten.



2.4.3. 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-
endo-2-methoxycarbonylnorbornen (92)

Aus 76 und Acrylsäuremethylester (91) wurde in 84% Ausbeute 92 ⁶²⁾ erhalten.

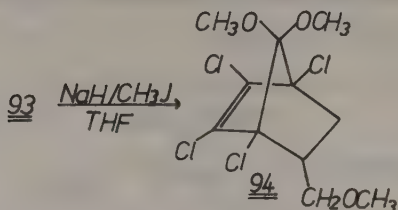


Der Versuch, 92 zu dechlorieren ⁵¹⁾ führte zur totalen Zersetzung des Reaktionsgutes.

Mit Lithiumaluminiumhydrid reagierte 92 zum Alkohol 93, der in 87% Ausbeute isoliert wurde.

Nach einem Versuch zur Dechlorierung von 92 konnte aus dem erhaltenen Rohprodukt keine flüchtige Substanz destilliert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes ist das Verhältnis der Olefin-Protonen zu den Methoxyl-Protonen wesentlich kleiner als 1:3. Das kann durch eine Reduktion der Doppelbindung während der Dechlorierung gedeutet werden, oder es ist Polymerisation eingetreten. Für letztere Annahme spricht auch, daß auch nach der Verätherung des Rohproduktes mit Natriumhydrid und Methyljodid ⁶¹⁾ keine flüchtige Substanz abdestilliert werden konnte.

Deswegen wurde versucht, die Verätherung schon auf der Stufe von 93 vorzunehmen.



Beim Versuch, das 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-endo-2-methoxymethylnorbornen (94) aus dem öligen Rohprodukt kristallin zu erhalten, wurde in cirka 15% Ausbeute eine farblose Substanz isoliert, die nach dem ^1H -NMR-Spektrum nicht identisch mit 94 sein kann.

Das ^1H -NMR-Spektrum ist diffus; die einzigen großen Signale sind drei Peaks mit den Intensitätsverhältnissen cirka 2:1:1 in dem Bereich, der für Methoxyl-Signale üblich ist (cirka 3.5 ppm).

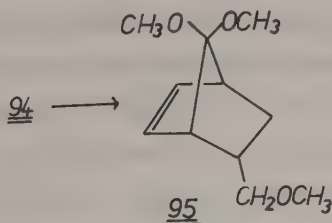
Das Massenspektrum legt nahe, daß es sich um eine Substanz mit der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{O}_6$ handelt; Mol-Peak und Cl-Isotopen-Muster sind mit dieser Formel in Einklang.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum stützt die vorgeschlagene Summenformel, erlaubt aber im Hinblick auf die Struktur keine weitergehende Aussage als die, daß das Molekül nicht symmetrisch ist.

Trotz wiederholter Umkristallisationen konnten keine mit der vorgeschlagenen Summenformel übereinstimmenden Analyseergebnisse erhalten werden. Die Ergebnisse der Cl-Analyse schwankten bei der gleichen Probe über einen Bereich von 5 %. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich um keine einheitliche Substanz handelt, sondern um ein Gemisch chemisch ähnlicher Stoffe.

Es wäre daher sinnlos, eine Interpretation des Massenspektrums im Hinblick auf eine mögliche Struktur der zweifellos vorhandenen Substanz mit der Summenformel $C_{20}H_{24}Cl_6O_6$ zu versuchen.

Das Rohprodukt von 94 wurde in der üblichen Weise dechloriert ⁵¹⁾. Dabei wurde in circa 14% Ausbeute eine Substanz erhalten, die nach dem 1H -NMR-Spektrum im Wesentlichen aus dem 7,7-Dimethoxy-endo-2-methoxymethylnorbornen (95) bestand, sich aber nicht von Nebenprodukten reinigen ließ.

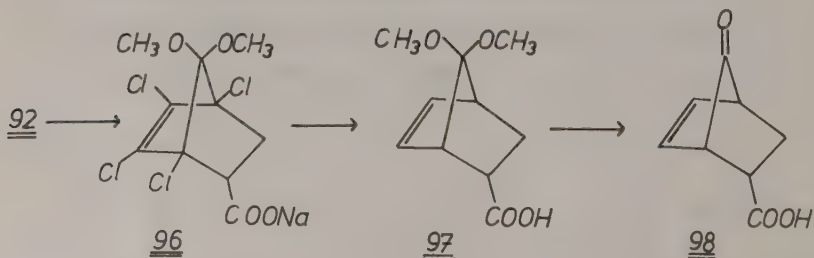


Die geringe Ausbeute an 95 und der Umstand, daß sich 94 nicht kristallin gewinnen ließ, sprechen dafür, daß bei der Verätherung von 93 in erheblichem Maße Polymerisation eingetreten ist, wie ja auch das nicht identifizierte Produkt zeigte.

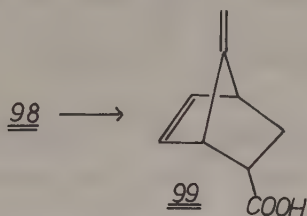
2.4.4. 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxynorbornen-
endo-2-carbonsäure-Natrium-Salz (96)

Da bei den bisher untersuchten 2-substituierten Norbornen-Derivaten immer ein unerwünschter Reaktionsverlauf -entweder durch Einwirkung des Dechlorierungsreagenzes auf den Substituenten oder durch Nebenreaktionen bei Einführung einer Schutzgruppe- auftrat, wurde die Reaktionsfolge nunmehr mit Carboxylat als Substituent versucht, da bei diesem keine Reduktion mit Natrium eintreten sollte.

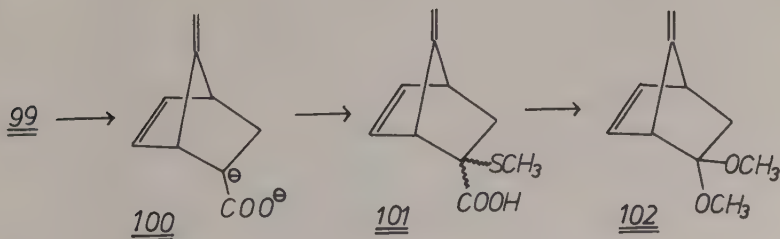
Dazu wurde 92 mit methanolischer Natronlauge verseift, und das rohe Natrium-Salz 96 wurde unmittelbar dechloriert ⁵¹⁾; da beim sauren Aufarbeiten des Dechlorierungsproduktes naturgemäß die Hydrolyse der Ketal-Funktion eintritt, wurde die rohe 7,7-Dimethoxynorbornen-endo-2-carbonsäure (97) gleich mit 20% HClO_4 zur Norbornen-7-on-endo-2-carbonsäure (98) hydrolysiert.



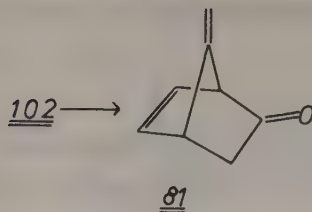
Dabei wurde 98 in 60% Ausbeute bezogen auf 92 erhalten.
Durch Wittig-Reaktion mit zwei "Äquivalenten Wittig-Reagenz wurde aus 98 in 88% Ausbeute die 7-Methylen-norbornen-endo-2-carbonsäure (99) erhalten.



Für die oxidative Decarboxylierung ^{71,72,73)} von 99 wurde die Methode von B.M.Trost ⁷³⁾ gewählt.
99 wurde mit Lithiumdiisopropylamid in THF zum Dianion 100 deprotoniert, aus dem durch Quenchen mit Dimethyldisulfid ein Gemisch der isomeren 7-Methylen-2-thio-methylnorbornen-2-carbonsäuren (101) gewonnen wurde.
Dieses wurde im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet und dann in wasserfreiem Methanol gelöst; die Lösung wurde mit Lithiummethanolat in Methanol neutralisiert und dann entsprechend der Literatur mit N-Chlorsuccinimid umgesetzt.



Das dabei erhaltene 2,2-Dimethoxy-7-methylenbornen (102) wurde ohne Reinigung mit 20% HClO_4 zu 81 hydrolysiert.



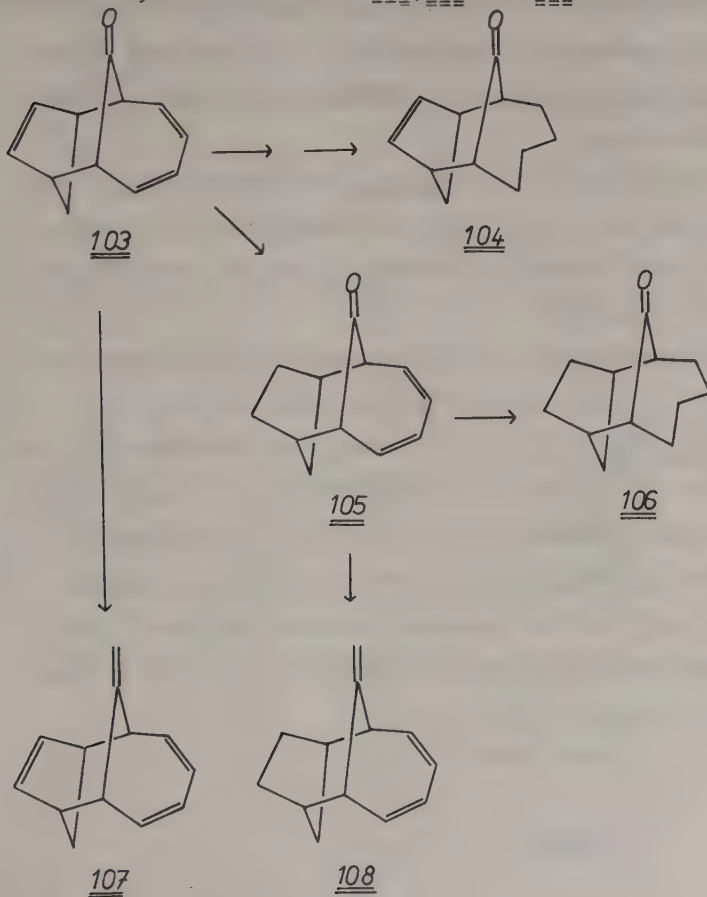
Dabei wurde 81 in 33% Ausbeute bezogen auf 99 isoliert.

Die Oxidation von 81 zu 26 ist bis jetzt noch nicht gelungen.

2.5. Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodecan-Derivate

Da 44 schlecht zugänglich ist ^{29c,74)}, wurde als Ersatzverbindung mit einem vergleichbaren π -System das 11-Methylentricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien (107) ausgewählt. Es sollte durch Wittig-Reaktion aus dem Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien-11-on (103) ^{75,76,77)} erhalten werden.

Nach R.C.Cookson ⁷⁵⁾ und J.Haywood-Farmer ⁷⁸⁾ sind aus 103 durch verschiedene Standard-Reaktionen die unterschiedlich hydrierten Ketone 104, 105 und 106 zugänglich.



Durch Wittig-Reaktion wurde aus 103 in 29% Ausbeute 107 erhalten; 105 ergab in 33% Ausbeute 108. Das Keton 104 verhielt sich dagegen in der Wittig-Reaktion indifferent; 104 wurde in 74% Ausbeute zurückgewonnen.

2.5.1. Sterische Verhältnisse an C-11

Die Ursache für das Ausbleiben der Wittig-Reaktion mit 104 könnte in einer sterischen Hinderung an C-11 (Carbonyl-Kohlenstoff) liegen. Aufschlüsse über Ausmaß und Richtung der sterischen Hinderung ergeben sich aus den Ergebnissen der Umsetzung der tricyclischen Ketone 103, 104, 105 und 106 mit Lithiumaluminiumhydrid ⁷⁹⁾ und Methyllithium.

Die Auswertung der in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionsergebnisse zeigt deutlich die Abhängigkeit der Reaktivität des Carbonyl-Kohlenstoffes C-11 vom Hydrierungsgrad der Ketone.

Anscheinend erfolgt der Hydrid-Angriff am leichtesten von der anti-Seite her über den Dien-Teil auf C-11 (103 → 109/105 → 110). Ist der Dien-Teil hydriert, dann ist für das Hydrid-Jon der Angriff von der anti-Seite her nicht mehr möglich; es greift jetzt von der syn-Seite her an (104 → 111/106 → 112). Für das größere Methyl-Anjon ist, wenn der Dien-Teil hydriert ist, weder ein Angriff von der syn-Seite noch von der anti-Seite her

möglich; der Carbonyl-Kohlenstoff C-11 ist sterisch zu stark behindert.

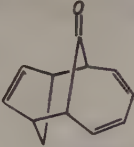
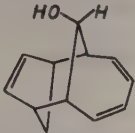
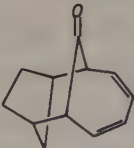
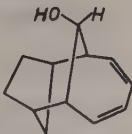
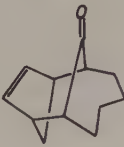
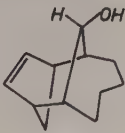
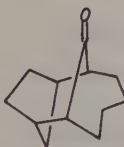
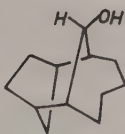
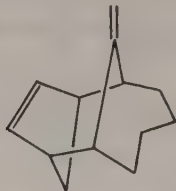
Ausgangsverbindung	Reagenz	Produkt
 <u>103</u>	LiAlH_4	 <u>109</u>
 <u>105</u>	LiAlH_4	 <u>110</u>
 <u>104</u>	LiAlH_4	 <u>111</u>
 <u>106</u>	LiAlH_4	 <u>112</u>
<u>103</u>	CH_3Li	nicht identifiziertes Umlagerungsprodukt
<u>104</u>	CH_3Li	keine Reaktion

Tabelle 1

Dies macht verständlich, daß das sterisch viel anspruchsvollere Wittig-Reagenz das Keton 103 nur von der anti-Seite her angreifen kann. Nach der Hydrierung des Dien-Teiles ist die Bildung eines Adduktes zwischen Keton und Wittig-Reagenz aus sterischen Gründen nicht mehr möglich.

2.5.2. Versuche zur Darstellung des 11-Methylen-
tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3-en (113)

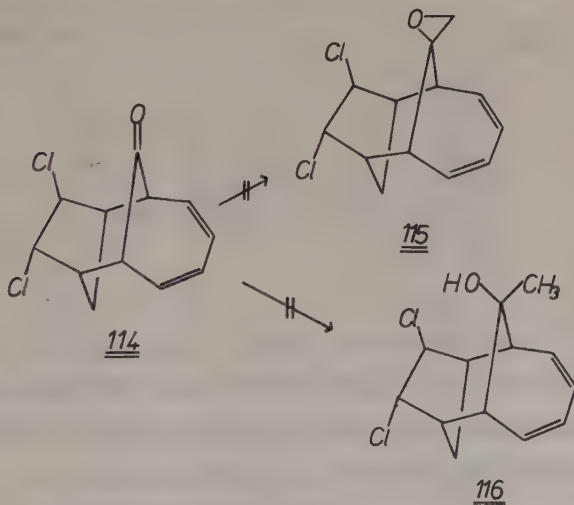
Da 113 durch Wittig-Reaktion nicht zugänglich ist, wurde versucht, Verbindungen zu synthetisieren, in denen die beiden gewünschten Doppelbindungen maskiert sind, um dann den Dien-Teil zu hydrieren und anschließend die maskierten Doppelbindungen freizusetzen.



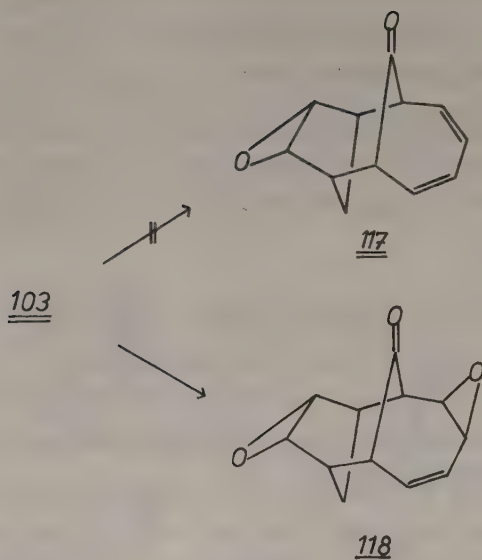
113

Der Versuch, aus dem trans-3,4-Dichlortricyclo-[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-7,9-dien-11-on (114) ⁷⁸⁾ durch Reaktion mit Dimethylsulfoniummethyld das Epoxid 115 zu erhalten ^{80,81)}, mißlang; 114 wurde in 40% Ausbeute zurückgewonnen.

Auch der Versuch, mit Methyllithium aus 114 den tertiären Alkohol 116 zu gewinnen, führte nicht zum Erfolg. Bei einem Versuch, das dabei aus 114 erhaltene harzige Produkt mit Wasserstoff an 5%Pd/C zu hydrieren, wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Wahrscheinlich trat bei der Reaktion von 114 mit Methyllithium Polymerisation ein.



Der Versuch, aus 103 das exo-3,4-Epoxytricyclo-[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-7,9-dien-11-on (117) zu erhalten ⁷⁸⁾, mißlang; es wurde ein Gemisch von 103 und dem exo-3,4-Epoxy-7,8-epoxytricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-9-en-11-on (118) erhalten, aus dem das Diepoxid 118 in 35% Ausbeute (bezogen auf 103) isoliert wurde.

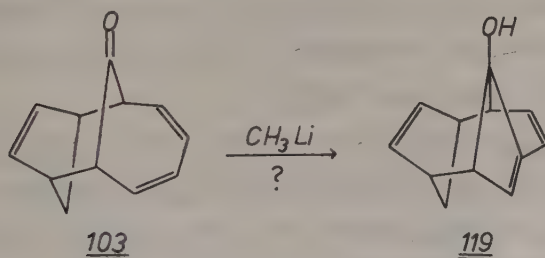


Nach diesen Mißerfolgen bei der Synthese von Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodecan-Derivaten mit maskierten 3-En und 11-Methylen-Bindungen wurden keine weiteren Versuche zur Synthese von 113 unternommen.

2.5.3. Reaktion von 103 mit Methyllithium

Bei der Einwirkung von Methyllithium auf 103 (siehe Tabelle 1, S.37) in "Äther tritt Polymerisation ein, wenn die Reaktion bei Zimmertemperatur durchgeführt wird. Legt man jedoch 103 in "Äther vor, kühlt auf -70°C, fügt bei dieser Temperatur Methyllithium zu und läßt langsam auftauen, so tritt ab cirka -20°C eine violette

Färbung auf. Ist bei circa -10°C alles 103 in Lösung, so ist die Farbe tief violett. Ab circa 0°C tritt unter Gas-Entwicklung Entfärbung ein. Wird nach dem Verschwinden der violetten Farbe mit Eis zersetzt und schnell aufgearbeitet, so kann destillativ in 82% Ausbeute ein Alkohol isoliert werden, dessen spektroskopische Daten mit der möglichen, noch nicht gesicherten Struktur 119 in Einklang sind.



Das Massen-Spektrum zeigt den Mol-Peak bei der gleichen Masse, die 103 hat; 119 muß ein Isomeres von 103 sein; es kann keine Addition von Methyl-lithium stattgefunden haben.

Im IR-Spektrum ist die CO-Bande verschwunden, dafür ist eine starke OH-Absorption sichtbar; aus dem Keton muß sich unter H-Verschiebung ein Alkohol gebildet haben.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind nur noch fünf Olefin-Protonen (Integral) sichtbar; das Signal der Brückenköpfe ist gegenüber 103 auseinandergezogen: Es sind drei Signale im Verhältnis 1:1:2 sichtbar;

zwei der vier Brückenköpfe müssen deutlich verschiedene Umgebungen bekommen haben.

Ein Signal mit der Intensität 1 (Integral) zeigt Lösungsmittel abhängige Lage und verschwindet beim Schütteln mit D₂O :Das sichert das Vorliegen eines Alkohols.

Im ¹³C-NMR-Spektrum sind zwölf Signale vorhanden:
Ein quartäres Olefin-C, fünf tertiäre Olefin-C,
ein quartäres C (Alkohol), vier tertiäre C (Brückenköpfe) und ein sekundäres C-Atom liegen in 119 vor;
119 ist nicht symmetrisch.

Der Alkohol 119 polymerisiert leicht, auch bei -20°C; bei Zimmertemperatur ist er halb fest, bei -20°C kristallin. Eine Röntgen-Strukturanalyse konnte noch nicht durchgeführt werden, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, ein geeignetes, bei Zimmertemperatur kristallines Derivat von 119 zu synthetisieren, bei dem die Neigung zur Polymerisation aufgehoben ist.

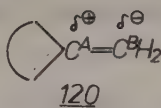
Eine Deutung der Reaktion zu der ungewöhnlichen Struktur 119 wäre ohne Absicherung durch eine Röntgen-Strukturanalyse rein spekulativ.

3. Spektroskopische Untersuchungen

3.1. ^{13}C -NMR-Spektren

3.1.1. Grundlagen

Die Doppelbindung eines 1,1-disubstituierten Olefins ist im Sinne von 120 polarisiert; dies drückt sich in den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der an der Doppelbindung beteiligten C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum aus.



Solange andere Faktoren konstant bleiben ist der Unterschied der chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) der an der Bindung beteiligten C-Atome ein brauchbares Maß für die Stärke und Richtung der Polarisierung der π -Bindung ⁸²⁻⁸⁶); diese Auffassung ist allerdings nicht unbestritten ⁸⁷). Die Werte der chemischen Verschiebung selbst geben im Hinblick auf die Stärke der Polarisierung keine direkte Information, da die chemische Verschiebung von der Art des Kohlenstoff-Gerüsts und von Substituenten abhängig ist.

Diese Abhängigkeit wurde von J.D.Roberts ⁸⁸) quantitativ untersucht; es wurden dabei Parameter errechnet, mit denen sich die chemische Verschiebung der an Doppelbindungen beteiligten Kohlenstoff-Atome brauchbar ($\pm 3\text{ppm}$) berechnen läßt. Diese Parameter sind unabhängig vom

Hybridisierungszustand der übrigen Atome im Kohlenstoff-Gerüst unter der Voraussetzung, daß keine konjugativen Effekte auftreten.

Veränderungen in der Polarität einer Doppelbindung, die auf konjugativen oder homokonjugativen Wechselwirkungen beruhen, sollten sich dann durch Abweichungen der gemessenen von der berechneten chemischen Verschiebung bemerkbar machen. Derartige Abweichungen könnten allerdings auch sterischen Ursprungs sein, denn durch die Einführung von Doppelbindungen in ein cyclisches Molekül wird dessen ursprüngliche Geometrie verändert; diese Veränderung kann nicht ohne Wirkung auf die chemische Verschiebung der am Ring beteiligten C-Atome - also auch auf die von C^A in $\underline{\underline{120}}$ - bleiben. Unbeeinflusst davon sollte aber die chemische Verschiebung von C^B der semicyclischen Doppelbindung in $\underline{\underline{120}}$ sein.

Allerdings differieren schon beim 7-Methylen-norbornan ($\underline{\underline{121}}$) der für C-8 ($=C^B$) berechnete und der gemessene Wert der chemischen Verschiebung um 6,1 ppm. Deswegen wurde nicht versucht, eine Korrelation zwischen dem Wert der chemischen Verschiebung von C^B ($\underline{\underline{120}}$) und Wechselwirkungseinflüssen von im Ring eingebauten π -Teilsystemen auf die semicyclische Doppelbindung zu finden.

Andererseits stimmen bei $\underline{\underline{121}}$ und beim 9-Methylen-bicyclo[4.2.1]nonan ($\underline{\underline{123}}$) die gemessenen und berechneten

$\Delta\delta$ -Werte gut überein. Die Größe von $\Delta\delta$ dürfte sich also besser dazu eignen, um im Vergleich von gemessenen und berechneten Größen Aussagen über Polaritätsänderungen der semicyclischen Doppelbindung als Folge von π -Elektronen Wechselwirkungen zu machen.

3.1.2. ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten

Die in Tabelle 2 aufgeführten berechneten und gemessenen Werte sind auf eine Dezimalstelle auf- oder abgerundet.

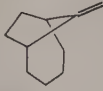
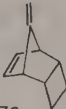
Substanz	$\delta_{\text{ber.}}/\text{ppm}$ $\text{C}^{\text{A}}/\text{C}^{\text{B}}$	$\delta_{\text{gem.}}/\text{ppm}$ $\text{C}^{\text{A}}/\text{C}^{\text{B}}$	$\Delta\delta_{\text{ber.}}$ /ppm	$\Delta\delta_{\text{gem.}}$ /ppm
 <u>121</u>	164,6/102,9	158,3/96,8	61,7	61,5
 <u>122</u>		162,9/90,1		72,8
 <u>9</u>		177,1/78,5		98,6
 <u>123</u>	162,4/106,8	159,1/104,3	55,6	54,8

Tabelle 2

Substanz	$\delta_{\text{ber.}}/\text{ppm}$ $\text{C}^{\text{A}}/\text{C}^{\text{B}}$	$\delta_{\text{gem.}}/\text{ppm}$ $\text{C}^{\text{A}}/\text{C}^{\text{B}}$	$\Delta\delta_{\text{ber.}}$ /ppm	$\Delta\delta_{\text{gem.}}$ /ppm
 <u>43</u>	162,4/106,8	146,7/105,0	55,6	41,7
 <u>44</u>		150,5/104,4		46,1
 <u>16</u>		160,3/96,8		63,5
 <u>70</u>		165,5/91,0		74,5
 <u>66</u>		161,4/97,6		63,8
 <u>25</u>		167,4/91,5		75,9
 <u>53</u>		165,1/99,1		66,0
 <u>15</u>		172,6/89,4		83,2

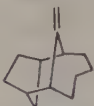
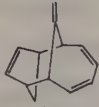
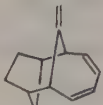
Substanz	$\delta_{\text{ber.}}/\text{ppm}$ $\text{C}^{\text{A}}/\text{C}^{\text{B}}$	$\delta_{\text{gem.}}/\text{ppm}$ $\text{C}^{\text{A}}/\text{C}^{\text{B}}$	$\Delta\delta_{\text{ber.}}$ /ppm	$\Delta\delta_{\text{gem.}}$ /ppm
 <u>124</u>	163,5/104,9		58,6	
 <u>13</u>		167,5/91,0		76,4
 <u>14</u>		171,3/84,1		87,2
 <u>125</u>	159,1/112,8		46,2	
 <u>107</u>		144,9/110,8		34,1
 <u>108</u>		143,9/110,3		33,6

Tabelle 2

3.1.3. Diskussion der $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen
aus der endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan-Reihe

Beim 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan (16) wurde für die semicyclische Doppelbindung ein $\Delta\delta=63,5$ ppm gemessen; dieser Wert liegt um 7,9 ppm höher als der für das wechselwirkungsfreie Grundgerüst 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nonan (123) mit $\Delta\delta=55,6$ ppm berechnete. Diese Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes könnte auf eine Bishomo-Wechselwirkung, analog der von P.Schipper¹⁷⁾ (s.S. 8) diskutierten, im Sinne von 126 zurückzuführen sein.



126

Die zusätzliche Einführung einer endocyclischen Doppelbindung im 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-7-en (70) bringt eine weitere Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes um 11,0 ppm. Diese Exaltation entspricht erstaunlich gut der Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes um 11,3 ppm beim Übergang vom 7-Methylenbornan (121) zum 7-Methylenbornen (122). Für die Interpretation bietet sich die Möglichkeit einer gleichzeitigen Wechselwirkung der semicyclischen

Doppelbindung mit der endocyclischen Doppelbindung und dem Cyclobutan-Ring im Sinne von 127 an, wobei sich die Einflüsse der π -Teilsysteme auf den $\Delta\delta$ -Wert der semicyclischen Doppelbindung additiv verhalten.



127

Die Einführung einer endocyclischen Doppelbindung im Vier-Ring des 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3-en (66) bringt gegenüber dem wechselwirkungsfreien Grundgerüst (123) eine Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes um 8,2 ppm; die Erhöhung um 0,3 ppm gegenüber 16 ist so gering, daß sie nicht ins Gewicht fällt und zu der Aussage berechtigt, daß die Wechselwirkung zwischen semicyclischer Doppelbindung und Walsh-Orbitalen durch die Doppelbindung im Vier-Ring nicht gestört wird.

Die Einführung einer weiteren endocyclischen Doppelbindung führt im 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien (25) zu einer Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes um 12,1 ppm im Vergleich zu 66. Die Erhöhung ist nur um 1,1 ppm größer als die Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes um 11,0 ppm beim

"Übergang vom 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan (16) zum 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-7-en (70) und erlaubt nicht, auf die Beteiligung einer laticyclischen Wechselwirkung der beiden endocyclischen Doppelbindungen (s.S. 10) zu schließen.

3.1.4. Diskussion der $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen der endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan-Reihe im Vergleich mit den Werten der Norbornan- und der endo-Tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octan-Reihe

Da beim 7-Methylenbornan (121) und beim 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nonan (123) die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen $\Delta\delta$ -Werten gut ist, wurde hier bei der Diskussion der Verbindungen der endo-Tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octan-Reihe der für das 8-Methylenbicyclo[3.2.1]octan (124) berechnete $\Delta\delta$ -Wert von 58,6 ppm zugrunde gelegt.

Zum Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte der Verbindungen aus den einzelnen Reihen untereinander ist lediglich zu beachten, daß bei der Einführung eines C-Atoms in eine Brücke sich der $\Delta\delta$ -Wert der semicyclischen Doppelbindung um circa 3,0 ppm erniedrigt (γ -Effekt ⁸⁹).

Vergleicht man die gemessenen und die für das jeweilige Grundgerüst berechneten $\Delta\delta$ -Werte (Diagramm 1, Diagramm 2), so zeigt sich deutlich, daß die Einflüsse von Doppelbindung, Cyclopropan- und Cyclobutan-Ring auf die

$\Delta\delta$ -Werte der semicyclischen Doppelbindung additiv sind.
 Und zwar bringt ein Cyclobutan-Ring cirka 8,0 ppm Erhöhung,
 eine Doppelbindung cirka 11,0 ppm Erhöhung und ein Cyclo-
 propan-Ring cirka 18,0 ppm Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes der
 semicyclischen Doppelbindung.

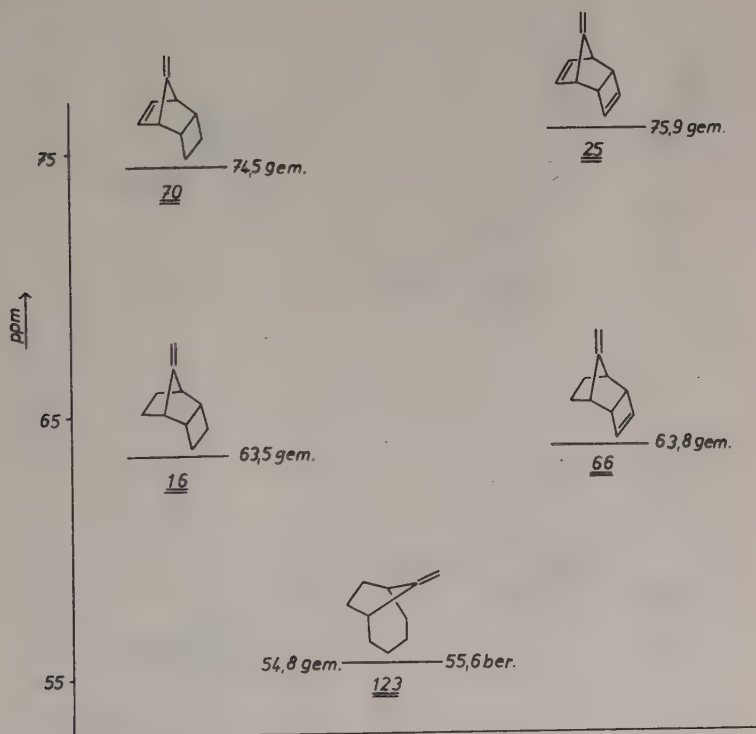


Diagramm 1

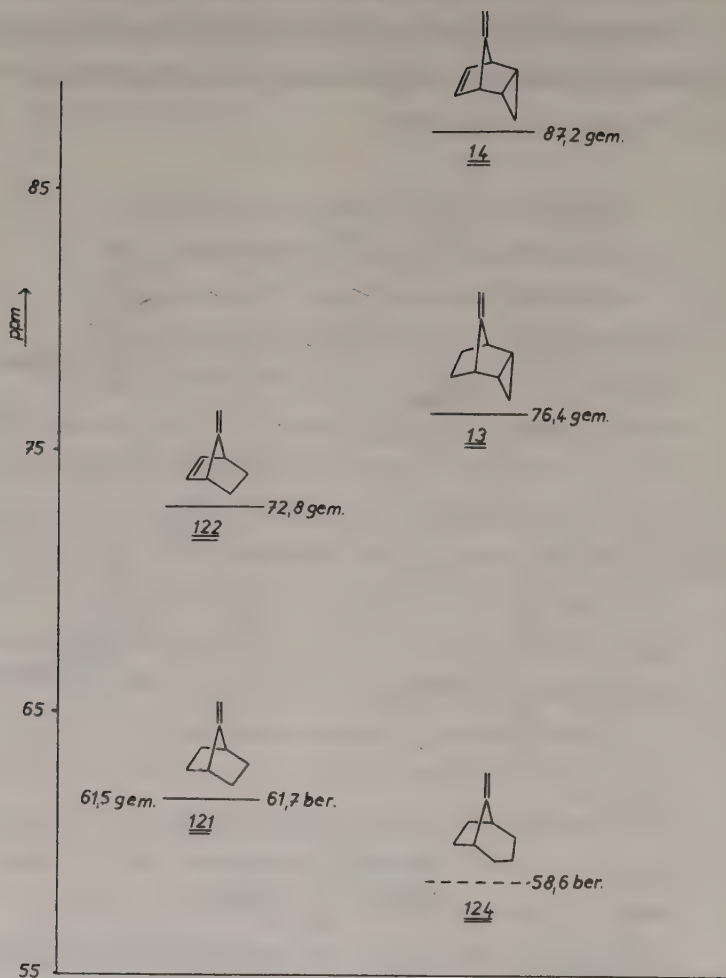


Diagramm 2

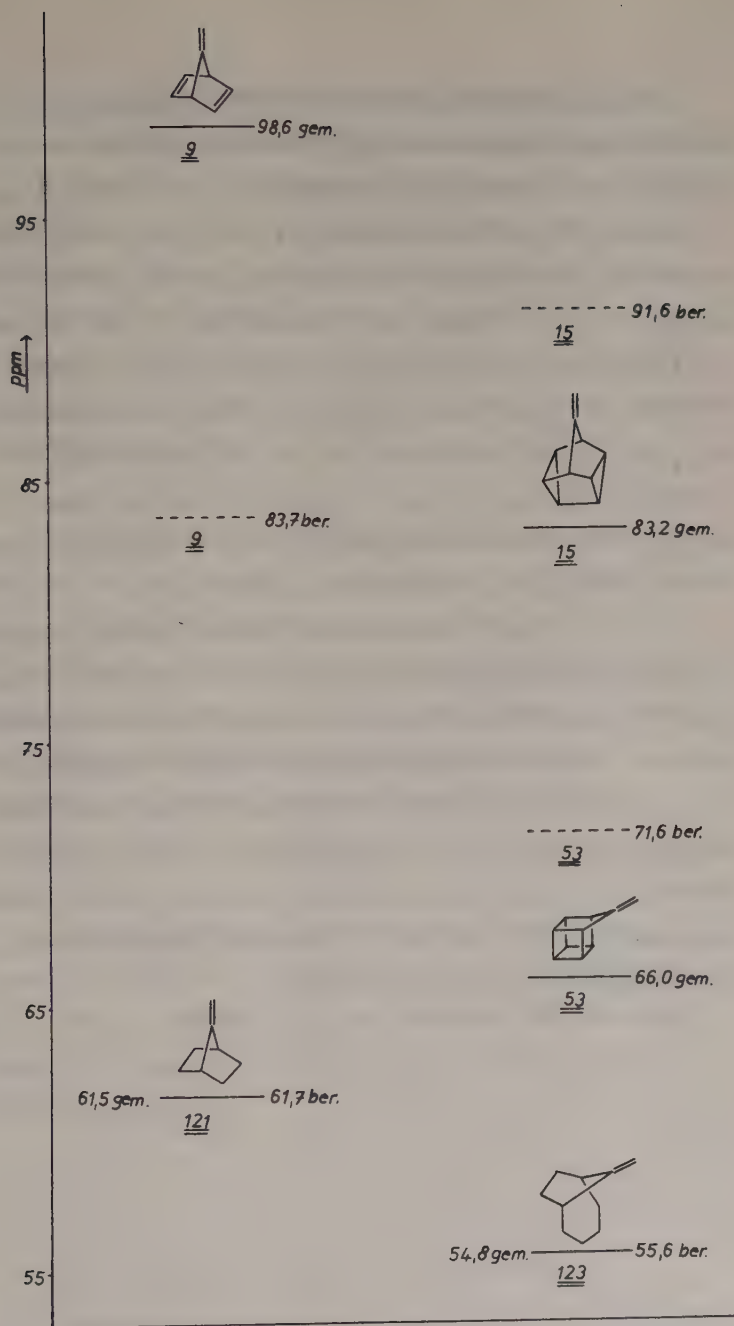


Diagramm 3

Ausnahmen von der Additivität (Diagramm 3) treten beim 9-Methylenhomocunean (15), beim 9-Methylenhomocuban (53) und beim 7-Methylenbornadien (9) auf. Bei 15 ist der $\Delta\delta$ -Wert um 8,6 ppm weniger, als nach den obigen Inkrementen für zwei Cyclopropan-Ringe zu erwarten wäre, erhöht. Bei 53 ist die Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes um 5,6 ppm geringer, als für die Wechselwirkung mit zwei Cyclobutan-Ringen zu erwarten wäre. Der Grund dafür dürften die Verbrückungen in 15 und 53 sein: Gegenüber den für die Berechnung der Inkremente zugrunde gelegten Systemen sind die Ringe aus der für Wechselwirkungen mit der semicyclischen Doppelbindung günstigsten Lage herausgedreht.

Die Art der beobachteten Wechselwirkung zwischen semicyclischer Doppelbindung einerseits und endocyclischer Doppelbindung, Cyclopropan-Ring und Cyclobutan-Ring andererseits ist als Bishomofulven-Wechselwirkung einzuordnen.

Die Ausnahme davon bildet das 7-Methylenbornadien (9), bei dem die -gegenüber der für zwei Doppelbindungen zu erwartenden Erhöhung von 22,0 ppm- gefundene Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes um 35,1 ppm die Sonderstellung als Bicyclofulven unterstreicht.

3.1.5. Versuch einer Korrelation zwischen ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten und Solvolyse-Konstanten

Bei näherer Betrachtung der Inkremente von Doppelbindung, Cyclopropan-Ring und Cyclobutan-Ring für die Erhöhung der $\Delta\delta$ -Werte der semicyclischen Doppelbindung zeigt sich, daß die Fähigkeit dieser π -Teilsysteme, eine semicyclische Doppelbindung durch homokonjugative Effekte zu polarisieren qualitativ ihrer Stärke bei der anchimeren Solvolysebeschleunigung^{11,12,16,90)} parallel läuft (s.S. 7).

Trägt man die Logarithmen der relativen Solvolysen-Konstanten der in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen gegen die Erhöhungen der $\Delta\delta$ -Werte gegenüber den berechneten bei den entsprechenden Methylen-Verbindungen auf (Diagramm 4), so findet man bei den Verbindungen mit nur einem endocyclischen π -Teilsystem eine durch eine Ausgleichsgerade darstellbare Abhängigkeit zwischen Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes und relativer Solvolysengeschwindigkeit.

Anscheinend sind für die Stabilisierung des "Übergangszustandes der Solvolysen ähnliche bishomokonjugative Effekte verantwortlich wie für die Polarisierung der semicyclischen Doppelbindungen der entsprechenden Methylen-Verbindungen.

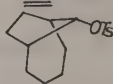
Substanz zur Solvolyse	k _{rel.}	Erhöhung von $\Delta\delta$ /ppm	Methylen-Verbindung
 <u>128</u>	1 18,91,92)	-0,2	<u><u>121</u></u>
 <u>129</u>	10 ¹¹ 18,90,91) 92)	+11,1	<u><u>122</u></u>
 <u>130</u>	10 ¹⁴ 18,92)	+36,9	<u>2</u>
 <u>34</u>	10 ^{1,06} 22)	-0,8	<u><u>123</u></u>
 <u>19</u>	10 ^{4,3} 16)	+7,9	<u><u>16</u></u>
 <u>131</u>	10 ^{5,8} 16)	+8,2	<u><u>66</u></u>
 <u>132</u>	10 ¹⁴ 18) 10 ¹⁵ 90)	+17,8	<u><u>13</u></u>
 <u>133</u>	10 ¹⁰ 93)	+28,6	<u><u>14</u></u>
 <u>134</u>	10 ^{6,15} 46)	+10,4	<u><u>53</u></u>
 <u>135</u>	10 ¹² 94,95)	+27,6	<u><u>15</u></u>

Tabelle 3

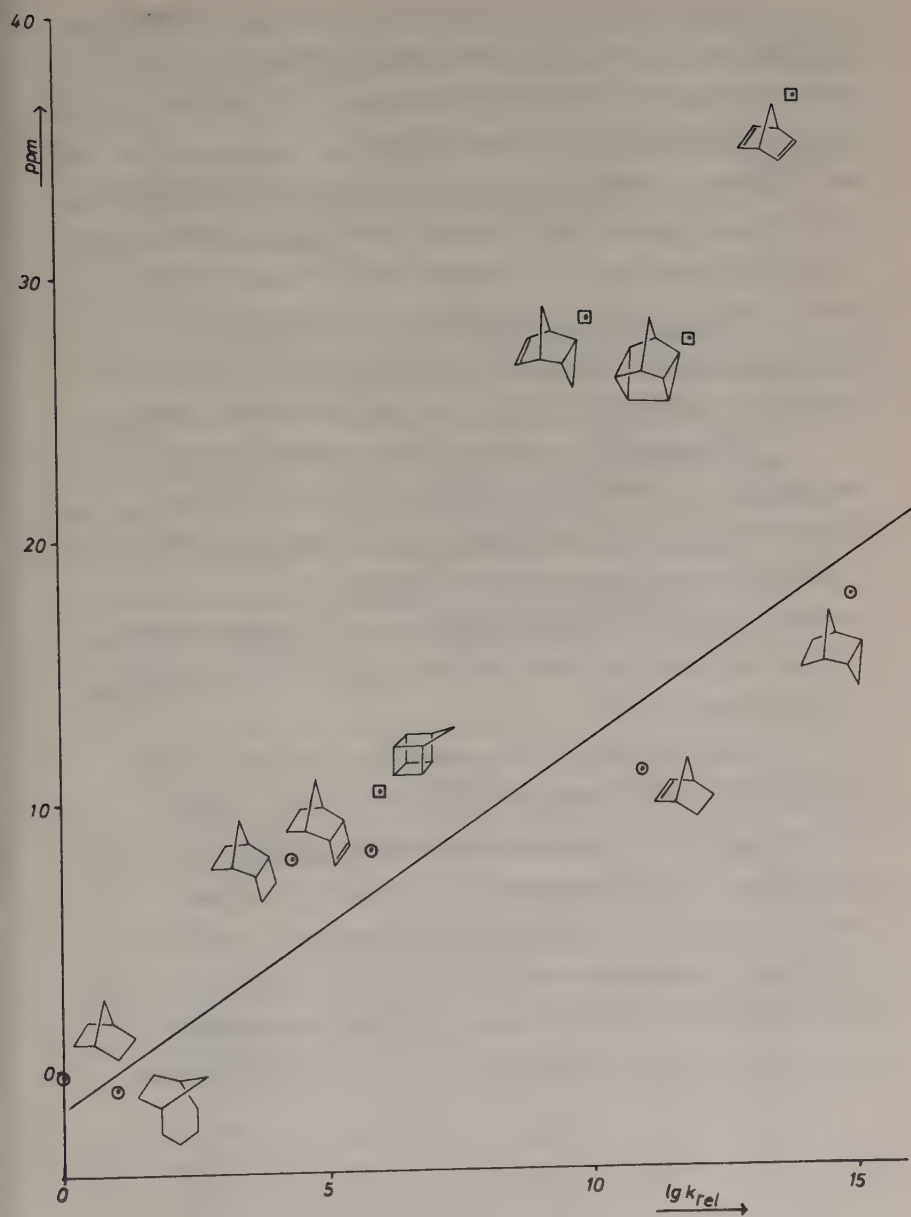


Diagramm 4

Von der Ausgleichsgeraden werden das 7-Methylen-norbornadien (9), das 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-octa-6-en (14), das 9-Methylenhomocunean (15) und das 9-Methylenhomocuban (53) nicht erfaßt.

Das ist nicht verwunderlich, da bei diesen vier Methylen-Verbindungen jeweils zwei endocyclische π -Teilsysteme in Wechselwirkung mit der semicyclischen Doppelbindung treten, während bei der Solvolyse der entsprechenden Ester 130, 133, 134 und 135 jeweils nur das zur austretenden Gruppe anti-ständige π -Teilsystem wirksam werden kann.

Im Diagramm 4 zeigt sich noch einmal deutlich, daß bei 15 die Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes durch die Verbrückung der Cyclopropan-Ringe mit 27,6 ppm -gegenüber 36,0 ppm aus der Berechnung- zu gering ist. Auch die Solvolyse-Beschleunigung durch den verbrückten Cyclopropan-Ring ist nicht so groß (135) wie durch den unverbrückten (133).

Bei 53 trägt die Wechselwirkung von zwei Cyclobutan-Ringen zur Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes bei; trotzdem befindet sich der Korrelationspunkt im Diagramm 4 im Bereich der Ausgleichsgeraden. Das widerspricht dem oben gesagten; eine schlüssige Erklärung dafür, daß der verbrückte Cyclobutan-Ring die gleiche anhimere Solvolysebeschleunigung bewirkt wie der unverbrückte, daß andererseits die Erhöhung des $\Delta\delta$ -Wertes (um 10,4 ppm)

stark hinter der für zwei Cyclobutan-Ringe zu erwartenden (von 16,0 ppm) zurückbleibt, konnte noch nicht gefunden werden.

Für die unerwartet hohe solvolytische Aktivität von 134 könnte die Ausbildung eines degenerierten Kations ⁴⁶⁾ verantwortlich sein.

3.1.6. Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodecan-Derivate

Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten des 11-Methylen-tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-2,7,9-trien (107) und des im En-Teil hydrierten Derivates 108 zeigen beim Vergleich mit den Daten des 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (44), daß der am Modell festgestellten weitgehenden sterischen Übereinstimmung eine große Ähnlichkeit in bestimmten Merkmalen der ¹³C-NMR-Spektren entspricht (Tabelle 4).

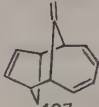
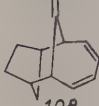
Substanz	$\Delta\delta_{\text{ber.}}/\text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{gem.}}/\text{ppm}$	Differenz
 <u>44</u>	55,6	46,1	9,5
 <u>107</u>	46,3	33,6	12,7
 <u>108</u>	46,3	34,2	12,0

Tabelle 4

Die Differenzen zwischen berechneten und gemessenen $\Delta\delta$ -Werten stimmen im Rahmen der Fehlergrenze von ± 3 ppm bei der Berechnung nach den Inkrementen von J.D.Roberts ⁸⁸⁾ überein.

Auch die an der semicyclischen Doppelbindung beteiligten C-Atome zeigen im Hinblick auf ihre chemische Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum paralleles Verhalten (Tabelle 5).

Substanz	$\delta_{\text{ber.}}/\text{ppm}$ $\text{C}^{\text{A}}/\text{C}^{\text{B}}$	$\delta_{\text{gem.}}/\text{ppm}$ $\text{C}^{\text{A}}/\text{C}^{\text{B}}$
 <u>123</u>	162,4/106,8	159,1/104,3
 <u>44</u>		146,7/105,0
 <u>107</u>	159,1/112,8	143,9/110,3
 <u>108</u>		144,9/110,7

Tabelle 5

Beim 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nonan (123) zeigt der Vergleich von berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen der C-Atome der semicyclischen Doppelbindung, daß innerhalb der Fehlergrenze ["]Übereinstimmung herrscht. Beim Vergleich mit den beim 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4-dien (44) gemessenen Werten zeigt sich, daß sich im Wesentlichen nur die chemische Verschiebung des quartären C-Atoms (C^A) ändert.

Für das 11-Methylenbicyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodecan (125) läßt sich ein Vergleich zwischen berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen nicht durchführen, da 125 nicht zugänglich war. Aber der Vergleich der für die C-Atome der semicyclischen Doppelbindung berechneten chemischen Verschiebungen und den beim 11-Methylenbicyclo[4.4.1.1^{2,5}]-dodeca-3,7,9-trien (107) und beim 11-Methylenbicyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-7,9-dien (108) gemessenen zeigt wieder, daß sich im Wesentlichen nur die chemische Verschiebung des quartären C-Atoms ändert. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei den Verbindungen der Bicyclo[4.2.1]nonan-Reihe Photoelektronen-spektroskopisch nur sehr schwache Wechselwirkungen festgestellt wurden ^{29a)}, liegt die Vermutung nahe, daß für die Veränderungen der chemischen Verschiebungen der quartären C-Atome (C^A) bei 43, 44, 107 und 108 der β -Effekt der endocyclischen Doppelbindungen ⁸⁾

verantwortlich ist. Dies könnte durch Versuche, eine erhöhte Reaktivität der semicyclischen Doppelbindungen in 43, 44, 107 und 108 nachzuweisen entschieden werden.

3.1.7. Zusammenfassung der Ergebnisse aus ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen

Beim Vergleich der gemessenen chemischen Verschiebungen der C-Atome der semicyclischen Doppelbindungen mit den für das jeweilige System berechneten zeigt sich, daß die auf π -Elektronen-Wechselwirkungen zurückgeführten Veränderungen in den $\Delta\delta$ -Werten im Wesentlichen jeweils durch die Veränderung der chemischen Verschiebung eines der beiden beteiligten C-Atome bedingt sind; und zwar ist immer das C-Atom, das in der Grenzform mit Ladungstrennung die negative Ladung trägt, am stärksten betroffen.

Beim Vergleich der gemessenen $\Delta\delta$ -Werte mit den berechneten zeigt sich bei den Verbindungen, die sich formal als 7-Methylenbornan-Derivate betrachten lassen (9, 13, 14, 15, 16, 25, 53, 66, 70, 121, 122), eine deutliche Abhängigkeit der $\Delta\delta$ -Werte der semicyclischen Doppelbindungen vom Vorhandensein endocyclischer Doppelbindungen, Cyclopropan- und Cyclobutan-Ringe. Diese Abhängigkeit wird auf homokonjugative Wechselwirkungen zwischen den π -Teilsystemen zurückgeführt; die Ausnahme davon ist das 7-Methylenbornadien (9), bei dem eine Bicyclofulven-

Wechselwirkung für die starke Polarisierung verantwortlich ist.

Bei den Verbindungen, die kein oder nur ein zu homokonjugativen Wechselwirkungen mit der semicyclischen Doppelbindung befähigtes π -Teilsystem besitzen (13, 16, 66, 121, 122, 123), konnte eine Korrelation zwischen den $\Delta\delta$ -Werten der semicyclischen Doppelbindungen und den Solvolysengeschwindigkeiten der entsprechenden Tosylate (132, 19, 131, 128, 129, 34) gefunden werden; das spricht dafür, daß die Übergangszustände bei den Solvolysen durch ähnliche homokonjugative Effekte, wie sie für die Polarisierung der Methylen-Verbindungen verantwortlich sind, stabilisiert werden.

Bei den Verbindungen 43, 44, 107 und 108 ist die aus den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten ableitbare Polarisierung zweifelhaft. Ob sie real ist sollte durch Versuche zur Reaktivität der semicyclischen Doppelbindungen überprüft werden.

3.2. IR-Spektren

3.2.1. Grundlagen

Lage und Intensität einer IR-Absorption sind von der Ladungsverteilung in der betroffenen Bindung abhängig. Daher sollte auch die IR-Spektroskopie ein geeignetes Mittel sein, die Polarisierung semicyclischer Doppelbindungen zu untersuchen.

Die IR-Spektren der betrachteten Methylen-Verbindungen sind aber sehr bandenreich; teilweise enthalten die Verbindungen auch endocyclische Doppelbindungen. Dadurch ist eine eindeutige Zuordnung der Banden in Frage gestellt; es wird daher auf eine Diskussion der IR-Spektren der untersuchten Methylen-Verbindungen im Hinblick auf die Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung verzichtet.

Wie im Kapitel 3.1.5. gezeigt sind die untersuchten π -Teilsysteme aber nicht nur zu Wechselwirkungen mit einer semicyclischen Doppelbindung befähigt; auch die Solvolysengeschwindigkeiten von Estern werden durch Wechselwirkungen mit Doppelbindungen, Cyclopropan- und Cyclobutan-Ring beeinflusst.

C.S.Foote ⁹⁷⁾ und P.R.Schleyer ⁹⁸⁾ konnten Solvolysengeschwindigkeiten von Estern und die Frequenzen der Carbonyl-Absorptionen der entsprechenden Ketone in Korrelation setzen. Jedoch zeigten sich erhebliche Abweichungen von der Korrelation, wenn die Solvolyse

der Ester durch anchimere Effekte beschleunigt wurde ⁹⁷⁾.

Da die Carbonyl-Absorption in IR-Spektren zweifelsfrei erkennbar ist und da Wechselwirkungen der untersuchten π -Teilsysteme mit dem Carbonyl-Kohlenstoff die Lage der Carbonyl-Absorption merklich (zu höherer Wellenzahl) verschieben sollten, wurde untersucht, ob der Einfluß von Doppelbindung, Cyclopropan- und Cyclobutan-Ring bei den Ketonen in gleicher Weise wie bei den entsprechenden Methylen-Verbindungen zu finden ist.

3.2.2. IR-spektroskopische Daten

Zur Untersuchung der Frage, ob Wechselwirkungen zwischen Doppelbindung, Cyclopropan- und Cyclobutan-Ring einerseits und Carbonyl-Kohlenstoff andererseits die Lage der Carbonyl-Absorptions-Bande beeinflussen, wurden die Wellenzahlen der Carbonyl-Banden der in Tabelle 6 aufgeführten Ketone miteinander verglichen.

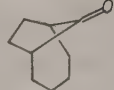
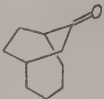
Substanz	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$	Substanz	$\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$
	1751 99)		1770 100)
<u>136</u>		<u>140</u>	
	1773 99)		1752 97,98)
<u>137</u>		<u>141</u>	
	1783 99)		1770 101)
<u>138</u>		<u>142</u>	
	1770		1780 101)
<u>62</u>		<u>45</u>	
	1785		1762 46)
<u>69</u>		<u>60</u>	
	1775		1770 94)
<u>65</u>		<u>52</u>	
	1785		1737 102)
<u>63</u>		<u>143</u>	1740 103)
	1776 100)		1720 103)
<u>139</u>		<u>144</u>	

Tabelle 6

3.2.3. Diskussion der IR-spektroskopischen Daten

Am Beispiel der beiden isomeren Norbornanone 136 und 137 zeigt sich, daß die Lage der Carbonyl-Bande stark Ringspannungs-abhängig ist: Beim "Übergang vom Norbornan-2-on (136) zum Norbornan-7-on (137) erhöht sich die Wellenzahl von 1751 cm^{-1} auf 1773 cm^{-1} 99); dies wird darauf zurückgeführt, daß der C-C-C-Bindungswinkel an der Carbonylgruppe von 137 nur noch $96-97^\circ$ beträgt.

Beim Übergang von 137 zum Bicyclo[3.2.1]octa-8-on (141) kehrt sich dieses Phänomen wieder um: Die Wellenzahl sinkt um circa 20 cm^{-1} auf 1752 cm^{-1} 97,98).

Gleiches wird beim Übergang vom Bicyclo[4.2.1]nona-9-on (142) ^{102,103} zum Bicyclo[4.2.2]deca-9-on (144) ¹⁰³ beobachtet: Die Wellenzahl der Carbonyl-Absorption sinkt von circa 1740 cm^{-1} bei 143 auf 1720 cm^{-1} bei 144.

Diese Effekte sollten nicht von Substituenten-Einflüssen durch die neu eingeführten Kohlenstoff-Atome herrühren, wie das endo-2,3-Dimethylnorbornan-7-on (139) und das exo-2,3-Dimethylnorbornan-7-on (140) zeigen: Bei beiden wird die Lage der Carbonyl-Bande im Vergleich zu 137 (1773 cm^{-1}) nicht wesentlich verändert, wie aus den Werten von 1776 cm^{-1} (139) und 1770 cm^{-1} (140) zu ersehen ist.

Dies deckt sich mit früheren Beobachtungen, die zeigten, daß ganz allgemein für Norbornan-7-on-Derivate

die Carbonyl-Absorption bei 1773 cm^{-1} charakteristisch ist, und daß bei größeren Ringen die Wellenzahl der Carbonyl-Absorption bis circa 1700 cm^{-1} sinken kann ¹⁰⁴).

Betrachtet man nun die Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-9-one 62 und 65, so zeigt sich, daß weder der Cyclobutan- noch der Cyclobuten-Ring Einfluß auf die Lage der Carbonyl-Bande hat: Beim Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-9-on (62) beträgt die Wellenzahl 1770 cm^{-1} und beim Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3-en-9-on (65) 1775 cm^{-1} ; diese Werte liegen im gleichen Bereich wie die vom Norbornan-7-on (137) und von den isomeren 2,3-Dimethylnorbornan-7-onen 139 und 140.

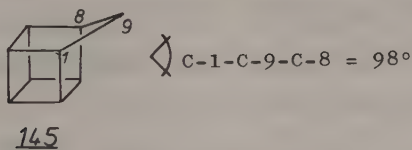
Auch der Cyclopropan-Ring läßt die Lage der Carbonyl-Absorption unbeeinflußt, wie man beim Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octa-8-on (142) sieht: Die Wellenzahl ist mit 1770 cm^{-1} im gleichen Bereich wie bei allen anderen Norbornan-7-onen ¹⁰⁴).

Beim Homocunean-9-on (52) beträgt die Wellenzahl ebenfalls 1770 cm^{-1} und liegt damit im normalen Bereich.

Bei Einführung einer endocyclischen Doppelbindung ändert sich das Bild vollkommen: Bei allen betrachteten Systemen steigt die Wellenzahl der Carbonyl-Bande um circa 10 cm^{-1} . Daß es sich hierbei wirklich um einen Effekt durch Wechselwirkungen mit der Doppelbindung und nicht etwa um einen sterischen Effekt handelt, zeigen die bei Norbornan- ($93-96^\circ$), Norbornen- ($93-97^\circ$) und Norbornadien-Derivaten ($94-99^\circ$) weitgehend konstanten

Bindungswinkel an C-7 ¹⁰⁵).

Ganz aus dem Rahmen der betrachteten Ketone fällt das Homocuban-9-on (60) mit einer Wellenzahl von 1762 cm^{-1} für die Carbonyl-Bande ⁴⁶⁾; diese liegt cirka 10 cm^{-1} tiefer als bei vergleichbaren Verbindungen. Das kann nicht an einer Vergrößerung des C-C-C-Bindungswinkels an der Carbonylgruppe liegen; denn dieser ist beim Homocuban (145) zu 98° bestimmt ⁴⁰⁾ und liegt im gleichen Bereich wie die entsprechenden Winkel in Norbornan-Derivaten.



Der Winkel sollte beim Keton 60 nicht wesentlich anders sein. Worauf die ungewöhnliche Lage der Carbonyl-Absorption in 60 zurückzuführen ist, ist unklar.

3.2.4. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den IR-Daten

Bei der Korrelation der Solvolysengeschwindigkeiten von Estern mit den Wellenzahlen der Carbonyl-Banden der entsprechenden Ketone hatte C.S.Foote ⁹⁷⁾ gefunden, daß bei Estern in denen die Solvolyse durch anchimere Effekte beschleunigt wird, eine Abhängigkeit der beiden Parameter voneinander nicht besteht.

π -Teilsysteme, die durch anchimere Wechselwirkungen die $\Delta\delta$ -Werte der semicyclischen Doppelbindungen in Methylen-Verbindungen und die Solvolysengeschwindigkeiten der entsprechenden Ester in korrelierbarer Weise beeinflussen, zeigen auf die Lage der Carbonyl-Absorption eine nicht erwartete uneinheitliche Auswirkung: Eine endocyclische Doppelbindung führt zu einer Erhöhung der Wellenzahl um circa 10 cm^{-1} bei allen betrachteten Ketonen, während ein Cyclopropan- und ein Cyclobutan-Ring gänzlich ohne Auswirkungen bleibt.

Da aber Cyclopropan- und Cyclobutan-Ring in gleicher Weise zu Wechselwirkungen mit einer Carbonylgruppe befähigt sein sollten wie eine endocyclische Doppelbindung^{10,14,15}), müssen gegenläufige hier nicht erfaßte Effekte dafür verantwortlich sein, daß eine Wechselwirkung zwischen Cyclopropan- und Cyclobutan-Ring einerseits und der Carbonylgruppe andererseits aus den Wellenzahlen der Carbonyl-Banden nicht zu ersehen ist.

Das ist im Prinzip nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, wie empfindlich die Carbonyl-Absorption zum Beispiel auf sterische Effekte reagiert: Die Veränderung in der Wellenzahl der Carbonyl-Bande durch Verminderung oder Erhöhung der Ringspannung ist mit 20 cm^{-1} doppelt so groß wie der Einfluß durch Wechselwirkung mit einer endocyclischen Doppelbindung.

Damit hat sich gezeigt, daß die IR-Spektren der Ketone kein geeignetes Mittel sind, um Aussagen über Orbitalwechselwirkungen machen zu können.

4. Additionsversuche mit Nucleophilen

Bei den Methylen-Verbindungen der Norbornan-, endo-Tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octan- und endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan-Reihe führen die Orbital-Wechselwirkungen, die bei den Norbornan-Derivaten auch Photoelektronen-spektroskopisch belegt sind ⁶⁾, zu einer ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Polarisierung der semicyclischen Doppelbindung; die Realität dieser Polarisierung zeigt sich in den Reaktivitäten der einzelnen Verbindungen gegenüber Elektrophilen ⁹⁾.

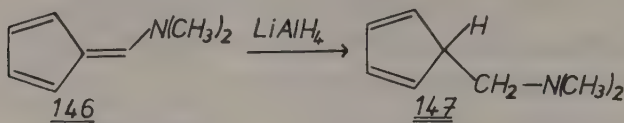
Beim 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (43) und dem im En-Teil hydrierten Derivat 44 ließ das ¹³C-NMR-Spektrum ebenfalls auf eine Polarisierung -allerdings im Sinne des Fulvens (3)- schließen; hier wurden jedoch Photoelektronen-spektroskopisch keine starken Wechselwirkungen gefunden ^{29a)}. Es sollte daher untersucht werden, ob die ¹³C-NMR-spektroskopisch diagnostizierte Polarisierung in 43 und 44 real ist und ob diese Verbindungen in Fulven-analoger Weise mit Nucleophilen reagieren (s.S. 62).

4.1. 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (43)

4.1.1. Versuch zur Addition von Hydrid

Aktiviert Doppelbindungen, zum Beispiel in Penta-Fulvenen, können mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert werden ^{106,107,108)}.

So gelangt man durch Reduktion des 6-N,N-Dimethylamino-fulven (146) in "Äther bei 0°C zum 5-(6-N,N-Dimethylamino)-methylocyclopentadien (147) 109,110).



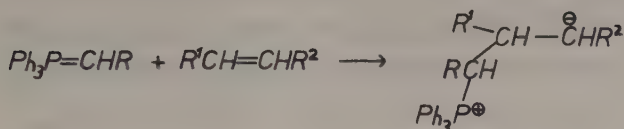
Es wurde daher versucht, die semicyclische Doppelbindung von 43 mit Lithiumaluminiumhydrid in "Äther bei Raumtemperatur und in siedendem Tetrahydrofuran zu reduzieren. In der Reaktionslösung wurde in keinem Falle ^1H -NMR-spektroskopisch eine Umsetzung festgestellt; 43 wurde in 59% beziehungsweise 63% Ausbeute zurückgewonnen.

4.2. 11-Methylentricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3.7.9-trien (107)

Die Ähnlichkeit der an Modellen überprüften sterischen Verhältnisse sowie der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von 44, 107 und 108 (s. Tabelle 4/S. 59 und Tabelle 5/S. 60) ließen 107 als geeignete Ersatzverbindung für 44 bei den weiteren Additionsversuchen erscheinen.

4.2.1. Versuche zur Addition von Yliden

Polarisierte Doppelbindungen reagieren mit Phosphoryliden unter Bildung von Betainen ^{111,112,113}).



Voraussetzung für eine solche Reaktion ist, daß R^2 ein Substituent mit -I oder -M Effekt ist.

Es wurde daher versucht, an der semicyclischen Doppelbindung von 107 eine Umsetzung mit Triphenylphosphoniummethyld zu erreichen. Dazu wurde 107 mit einem "Überschuß an Reagenz neun Stunden in Tetrahydrofuran am Rückfluß erhitzt. Es wurde kein Reaktionsprodukt gefunden; 107 wurde in 50% Ausbeute zurückgewonnen.

Auch Versuche, 107 bei Temperaturen zwischen 0°C und 20°C mit Dimethylsulfoniummethyld in Tetrahydrofuran umzusetzen, lieferten keine Reaktionsprodukte; 107 wurde in 77% Ausbeute zurückgewonnen.

4.2.2. Versuch zur Addition von Hydrid

Der Versuch, die semicyclische Doppelbindung von 107 mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Tetrahydrofuran zu reduzieren, verlief ebenfalls negativ. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte nur Ausgangsmaterial.

5. Diskussion der Zuverlässigkeit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie als Methode zur Feststellung von Polarisierungen in Methylen-Verbindungen

Nach ihrem chemischen Verhalten gegenüber Yliden und Lithiumaluminiumhydrid zeigen weder 43 noch 107 den Charakter eines Bishomopentafulvens oder eines Bicyclopentafulvens. Ebensowenig zeigen die Photoelektronen-Spektren der 9-Methylenbicyclo[4.2.1]nonan-Derivate 43 und 44 markante Wechselwirkungen zwischen den π -Teilsystemen. Lediglich die ^{13}C -NMR-Spektren deuten anhand einer Erniedrigung der gemessenen $\Delta\delta$ -Werte gegenüber den berechneten Werten auf eine Polarisierung der Moleküle hin. Hier taucht eine Diskrepanz auf, die den $\Delta\delta$ -Wert als einziges Kriterium für eine etwaige Polarisierung einer semicyclischen Doppelbindung zweifelhaft erscheinen läßt.

Wird die Veränderung des $\Delta\delta$ -Wertes nur durch eine Veränderung der chemischen Verschiebung des am Ring beteiligten C-Atoms der semicyclischen Doppelbindung (C^A in 120) hervorgerufen, sollte das Anlaß sein, an der Realität einer Polarisierung zu zweifeln.

Zeigt zusätzlich das Photoelektronen-Spektrum keine Orbital-Wechselwirkungen und läßt sich chemisch keine veränderte Reaktivität feststellen, dann muß davon ausgegangen werden, daß die Polarisierung durch andere

Effekte, zum Beispiel den β -Effekt von Doppelbindungen ⁸⁾
vorgetäuscht ist.

Sprechen aber die letztgenannten Kriterien für
eine echte Polarisierung, dann ist der $\Delta\delta$ -Wert der
semicyclischen Doppelbindung als ein brauchbares Maß
für die Polarisierung anzusehen.

6. Zusammenfassung

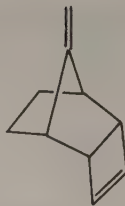
Durch Wittig-Reaktion wurden aus den entsprechenden Ketonen die Methylen-Verbindungen 16, 25, 53, 66, 70, 107 und 108 synthetisiert.



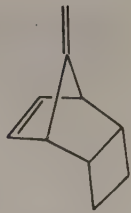
16



25



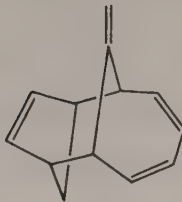
66



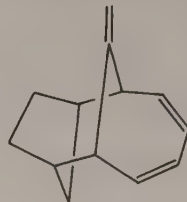
70



53



107



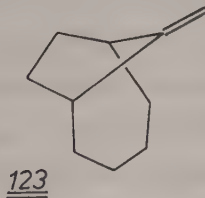
108

Durch Silber-Jonen katalysierte Umlagerung wurde aus 53 die Methylen-Verbindung 15 gewonnen.



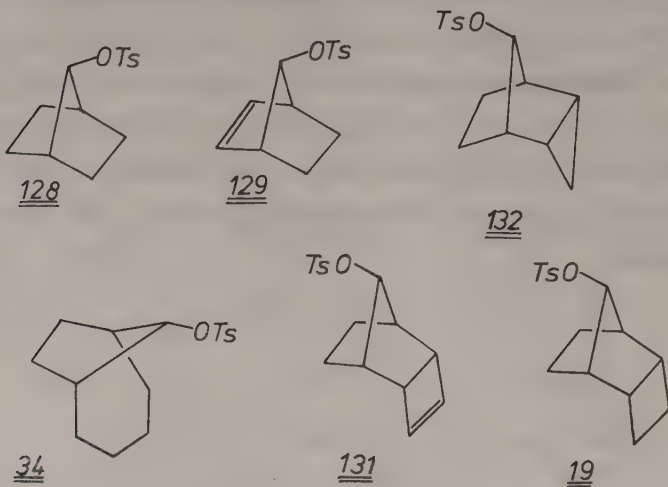
15

Durch Vergleich der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von 15, 16, 25, 53, 66 und 70 mit den entsprechenden nach der Methode von J.D.Roberts ⁸⁸⁾ berechneten Werten und mit den Daten der Methylenverbindungen 9, 13, 14, 121, 122, 123 und 124 wurde eine Gesetzmäßigkeit für den Einfluß von endocyclischen π -Teilsystemen auf die ^{13}C -NMR-spektroskopisch festgestellte Polarisierung der semicyclischen Doppelbindungen gefunden: Ein Cyclobutan-Ring erhöht den $\Delta\delta$ -Wert um circa 8,0 ppm, eine Doppelbindung um circa 11,0 ppm und ein Cyclopropan-Ring um circa 18,0 ppm. Diese Effekte sind bei konstanten sterischen Verhältnissen additiv und beruhen auf einer bishomokonjugativen Wechselwirkung zwischen den π -Teilsystemen.

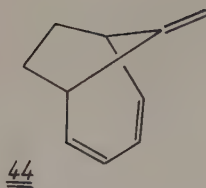
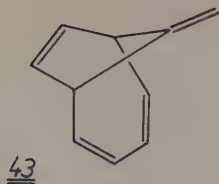


Die Ausnahme hiervon bildet 9, dessen Sonderstellung als Bicyclofulven klar zum Ausdruck kommt.

Bei den Verbindungen 12, 16, 66, 121, 122 und 123 wurde eine Korrelation zwischen den Erhöhungen der $\Delta\delta$ -Werte der semicyclischen Doppelbindungen und den relativen Solvolysegeschwindigkeiten der entsprechenden Ester 19, 34, 128, 129, 131 und 132 festgestellt.



Aus dem chemischen Verhalten der Methylen-Verbindungen 43 und 107 gegenüber Lithiumaluminiumhydrid und Yliden war kein Hinweis auf einen Bishomopentafulven-Charakter zu entnehmen; ebensowenig zeigten die Photoelektronen-Spektren von 43 und 44 nennenswerte Wechselwirkungen der π -Teilsysteme an.



Insofern dürften die Veränderungen in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen 43, 44, 107 und 108 andere Ursachen als eine Polarisierung der semicyclischen Doppelbindungen haben.

Hier gelangt man an die Grenzen der Brauchbarkeit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie als Mittel für die Erkennung von Polarisierungen in Methylen-Verbindungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

7. Experimenteller Teil

7.1. Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (Firma Büchi, Flawil, Schweiz) bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Brechungsindices wurden auf einem Abbe-Refraktometer (Firma Zeiss, Oberkochen) bestimmt.

Die Elementaranalysen wurden in der zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg und im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen ausgeführt.

Die Infrarotspektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 157 und Perkin-Elmer 457 aufgenommen. Die Banden sind durch ihre Wellenzahlen (cm^{-1}) und durch ungefähre Intensitätsangaben (s=stark, m=mittel, w=schwach) gekennzeichnet.

Die Massenspektren wurden mit den Geräten MAT CH 7 A und MAT 711 der Firma Varian aufgenommen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Kernresonanz-Gerät T 60 der Firma Varian bei 60 MHz registriert. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf internes TMS angegeben.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian XL 100 bei 25,2 MHz und Varian CFT 20 bei 20 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der entkoppelten Kerne sind in δ -Werten bezogen auf internes TMS

angegeben. Die Signale sind als quartären, tertiären, sekundären oder primären Kohlenstoff-Atomen zugehörig gekennzeichnet.

Gaschromatographische Trennungen wurden an einem Gerät Perkin-Elmer F 21 durchgeführt.

Als stationäre Phase bei der Trockensäulen-Chromatographie diente Silica-Gel Woelm for Dry-Column Chromatography der Firma M. Woelm, Eschwege.

7.2. Standard-Reaktionen

7.2.1. Dechlorierung 51)

Zu 60,0 g (2,6 g Atom) Natrium-Schnitzeln in 650 ml THF wurden 90,0 g (1,2 Mol) t-Butanol gegeben. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt, und unter kräftigem Rühren wurde langsam eine Lösung von 120 mMol der Chlorverbindung in 50 bis 100 ml THF zugetropft. Nun wurde unter Rühren so lange am Rückfluß erhitzt, bis das überschüssige Natrium zu einem Klumpen zusammengeballt war. Es wurde vom restlichen Natrium abgossen, am Rotavapor auf circa 500 ml eingengt und mit 300 g Eis zersetzt. Die wässrige Lösung wurde 5 mal mit je 250 ml "Äther extrahiert, die Äther-Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde entweder destilliert oder umkristallisiert.

7.2.2. Hydrolyse von Ketalen

25 mMol des Ketals wurden mit 25 ml 20% HClO_4 eine halbe bis eine Stunde heftig gerührt; dann wurden 20 ml Wasser zugegeben. Die wässrige Lösung wurde 4 mal mit je 25 ml Petroläther 40/60 extrahiert; die organischen Phasen wurden einmal mit 50 ml gesättigter NaHCO_3 Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

7.2.3. Wittig-Reaktion 114)

Aus 10,2 g (28 mMol) Triphenylmethylphosphonium-bromid in 70 ml THF und 27 mMol einer circa 2m Lösung von n-Butyllithium in Hexan wurde eine Wittig-Reagenz Lösung bereitet. Dazu wurden 25 mMol Keton -in 10 ml THF gelöst- getropft. Dann wurde 3 Stunden am Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit 50 g Eis versetzt, 4 mal mit je 50 ml Petroläther 40/60 extrahiert, einmal mit 50 ml Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

7.3. Versuche zur Synthese des 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en (14)

7.3.1. Synthese des syn-8-Hydroxy-anti-8-methyl-endo-tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en (46)

Zu einer aus 10,0 g (60 mMol) Ketal frisch hergestellten Lösung von endo-Tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en-8-on (45) ³⁰⁾ in Pentan wurden bei 0°C 60 ml einer circa 1,1m Lösung von Methylolithium in "Äther getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 5 Minuten gerührt. Dann wurde mit 20 g Eis zersetzt, 4 mal mit je 50 ml "Äther extrahiert, mit 10 ml Wasser gewaschen und eingengt. Durch Chromatographie an einer Kieselgel-Trockensäule (30 cm/2 cm) wurde mit Pentan Cycloheptatrien abgetrennt. Dann wurden mit Chloroform 2,9 g rohes 46 eluiert. Umkristallisation aus Pentan ergab 2,7 g (33%) vom Schmp. 64-65°C.

$C_9H_{12}O$ (136,19) Ber. C 79,37 H 8,88

Gef. C 79,62 H 8,96

1H -NMR ($CDCl_3$): Spektrum Nr. 1

$\delta = 5.7(t, \underline{J} = 3Hz, 2H), 3.4(s, 1H), 2.4(m, \underline{J} = 3Hz, 2H),$

$1.5(m, \underline{J} = 4Hz, 2H), 1.3(s, 3H), 0.8(m, 2H)$

IR (KBr): Spektrum Nr. 2

3495(s), 3130(w), 3060(m), 3000(m), 2960(m), 2930(m),

2870(w), 1500(m), 1380(s), 1340(s), 1325(s), 1240(s),

1135(s), 1095(s), 1050(m), 960(m), 925(m), 865(m), 805(m),

790(m), 745(w), 720(s), 680(m) cm^{-1}

7.3.2. Versuche zur Eliminierung mit (Carboxysulf-
amoyl)triäthylammoniumhydroxid-inner Salz-
methylester (48) 35)

500 mg (3,7 mMol) syn-8-Hydroxy-anti-8-methyl-endo-
tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en (46) wurden mit 1,0 g
(4,2 mMol) 48 in 2 ml Benzol erhitzt; unter starker Wärme-
entwicklung trat plötzlich Reaktion ein, und die Lösung
färbte sich dunkel. Das Benzol wurde abdestilliert und
der Rückstand mit 10 ml Wasser versetzt. Die wässrige
Lösung wurde 2 mal mit je 5 ml Pentan extrahiert; die
eingeeengten Extrakte zeigten aber im 1H -NMR-Spektrum,
daß sie praktisch keine Reaktionsprodukte enthielten.
Nun wurde die wässrige Phase noch 2 mal mit je 5 ml
"Äther extrahiert; die Äther-Extrakte lieferten beim
Einengen den rohen N-(anti-8-Methyl-endo-tricyclo-
[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en-syn-8-yl)carbaminsäuremethylester (49)

Durch Umkristallisation (5 mal) aus Pentan wurden 200 mg (28%) vom Schmp. 75-76°C erhalten.

Ein analoger Versuch ohne Lösungsmittel lieferte das gleiche Ergebnis.

Bei Verwendung von Acetonitril als Solvens trat totale Zersetzung ein.

$C_{11}H_{15}NO_2$ (193,25) Ber. C 68,37 H 7,82 N 7,25
Gef. C 68,57 H 7,93 N 7,15

1H -NMR (CCl_4): Spektrum Nr. 3

δ =5.7(t, J =2Hz, 2H), 5.4(1H), 3.7(s, 3H), 2.8(m, J =2Hz, 2H),
1.3-1.4(5H), 0.7(m, 2H)

IR (KBr): Spektrum Nr. 4

3375(m), 3075(w), 3000(m), 2940(m), 1700(s), 1540(m),
1460(w), 1375(w), 1330(w), 1250(m), 1190(w), 1080(m),
1040(w), 870(w), 815(m), 795(w), 785(m), 730(m) cm^{-1}

7.3.3. Versuche zur Eliminierung mit Phosphoroxychlorid

1,0 g (7,4 mMol) syn-8-Hydroxy-anti-8-methyl-endo-tricyclo[3.2.1.o^{2,4}]octa-6-en (46) wurden in 5 ml Pyridin gelöst; dazu wurden 3 ml Phosphoroxychlorid gegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 3 Stunden auf 80°C erhitzt; dann wurde das Pyridin und überschüssige Phosphoroxychlorid abgedampft. Der Rückstand wurde eine Stunde bei 140°C gehalten, ohne daß eine Eliminierung eintrat. Beim Erhitzen auf circa 190°C zersetzte sich das Reaktionsgut zu teerigen Produkten.

2,0 g (14,8 mMol) 46 wurden in 10 ml Pyridin gelöst, dazu wurden 6 ml Phosphoroxychlorid gegeben. Es wurde 5 Minuten auf circa 110°C erwärmt; dann zeigte das 1H -NMR-

Spektrum totale Umsetzung zum Phosphorsäurederivat 47 an. Pyridin und überschüssiges Phosphoroxychlorid wurden im Vakuum abgezogen. Das verbleibende braune Öl (47) ließ sich nicht im Vakuum destillieren.

Der Versuch, Natrium-Salze von 47 zu gewinnen, mißlang; 47 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch unverändert zurückgewonnen.

^1H -NMR (Pyridin): Spektrum Nr. 5

$\delta = 5.6 (\text{t}, \underline{J} = 3\text{Hz}, 2\text{H}), 3.7 (\text{m}, 2\text{H}), 1.3 (\text{s}, 3\text{H}), 0.8 (\text{m}, 2\text{H}), 0.1 (\text{m}, 2\text{H})$

Zum Vergleich das ^1H -NMR-Spektrum von 46 in Pyridin:

^1H -NMR (Pyridin): Spektrum Nr. 6

$\delta = 5.6 (\text{t}, \underline{J} = 3\text{Hz}, 2\text{H}), 2.3 (\text{m}, \underline{J} = 3\text{Hz}, 2\text{H}), 1.5 (\text{m}, 2\text{H}), 1.3 (\text{s}, 3\text{H}), 0.5 (\text{m}, 2\text{H})$

7.3.4. Umsetzung von anti-7-Hydroxy-syn-7-methylnorbornen (50) ³⁶⁾ mit (Carboxysulfamoyl)-triäthylammoniumhydroxid-inner Salz-methylester (48) ³⁵⁾

500 mg (4 mMol) 50 wurden mit 1,0 g (4,2 mMol) 48 zusammengeschmolzen und 5 Minuten auf circa 100°C gehalten. Dann wurde in 10 ml Wasser gelöst und 3 mal mit je 5 ml Pentan extrahiert; in den Extrakten wurde keine Methylen-Verbindung gefunden. Die wässrige Phase wurde nun 2 mal mit je 5 ml Äther extrahiert; die Äther-Extrakte wurden zusammen mit den Pentan-Extrakten eingeeengt. Durch Umristallisation des Rückstandes (3 mal) aus Äther

wurden 150 mg (21%) des N-(syn-7-Methylnorbornen-anti-7-yl)carbaminsäuremethylester (51) vom Schmp. 73°C erhalten.

$C_{10}H_{15}NO_2$ (181,24) Ber. C 66,27 H 8,34 N 7,73
Gef. C 66,59 H 8,23 N 7,43

1H -NMR ($CDCl_3$): Spektrum Nr. 7

$\delta = 6.2(t, J=2Hz, 2H), 4.9(1H), 3.8(s, 3H), 2.9(m, 2H),$
 $1.9(m, 2H), 1.0(m2H)$

IR (KBr): Spektrum Nr. 8

3335(m), 3060(w), 2960(m), 2870(w), 1700(s), 1530(s),
1455(w), 1370(w), 1325(m), 1305(w), 1260(s), 1190(w),
1130(w), 1075(s), 940(w), 780(w), 720(s) cm^{-1}

7.4.1. 9-Methylenpentacyclo[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]nonan (53)

3,2 g (24 mMol) Homocuban-9-on (60) ⁵⁰) wurden nach der
Standard Wittig-Reaktion umgesetzt. Durch Umkondensation
des Rohproduktes bei circa 2 Torr wurden 2,0 g (63%) 53
vom Sdp. 184°C/760 Torr und vom Brechungsindex n_D^{22} 1,5328
erhalten.

$C_{10}H_{10}$ (130,19) Ber. C 92,26 H 7,74
Gef. C 92,09 H 7,76

1H -NMR ($CDCl_3$): Spektrum Nr. 9

$\delta = 4.6(s, 2H), 3.4(m, 6H), 3.2(m, 2H),$

^{13}C -NMR (C_6D_6): Spektrum Nr. 10

$\delta = 165.1(quant), 99.1(sek), 46.9(tert), 44.8(tert),$
 $42.4(tert)$

IR (Film): Spektrum Nr. 11

3000(s), 1680(w), 1320(w), 1240(m), 1120(w), 1080(w),
895(s), 805(m) cm^{-1}

7.4.2. Umlagerung des 9-Methylenpentacyclo-

[4.3.o.o^{2,5}.o^{3,8}.o^{4,7}]nonan (53) zum 9-Methylen-
pentacyclo[4.3.o.o^{2,4}.o^{3,8}.o^{5,7}]nonan (14)

400 mg (3 mMol) 53 wurden in 4 ml Aceton gelöst;
dann wurden nach und nach 2 g Silbertetrafluoroborat zuge-
geben. Nach dem Abklingen der stark exothermen Reaktion
wurde die Lösung noch 15 Stunden bei Raumtemperatur stehen
gelassen. Dann wurden 15 ml Wasser zugefügt, und die Lösung
wurde 4 mal mit je 15 ml Äther extrahiert; die Äther-Extrakte
wurden einmal mit 5 ml gesättigter NaCl Lösung gewaschen,
dann mit MgSO₄ getrocknet und bei Normaldruck eingeeengt.
Durch Umkondensation des Rohproduktes bei circa 2 Torr
wurden 381 mg (95%) 14 im Gemisch mit 7% Äther erhalten.
Zur Reinigung wurde eine Probe bei Normaldruck an einen
Kühlfinger destilliert: Sdp. 175°C/760 Torr.

C₁₀H₁₀ (130,19) Ber. C 92,26 H 7,74

Gef. C 92,35 H 7,66

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum Nr. 12

δ = 4.2 (s, 2H), 2.7 (m, J = 3Hz, 2H), 2.3 (m, 2H), 2.1 (m, J = 3Hz, 4H)

¹³C-NMR (C₆D₆): Spektrum Nr. 13

δ = 172.6 (quart), 89.4 (sek), 44.5 (tert), 37.5 (tert), 37.2 (tert)

IR (Film): Spektrum Nr. 14

3100 (m), 3000 (m), 1675 (m), 1295 (m), 1200 (w), 1060 (w),

1030 (w), 980 (w), 920 (m), 870 (s), 790 (s), 770 (s), 740 (s) cm⁻¹

7.5.1. 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nonan (61)

4,5 g (25 mMol) des 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo-
[4.2.1.o^{2,5}]nona-3,7-dien (58) ⁴⁹⁾ wurden in 250 ml Äther
 gelöst und unter Zusatz von 1,0 g 5%Pd/C (Engelhard Test
 Katalysator/Roth) bis zur Beendigung der Wasserstoffauf-
 nahme hydriert (1,1 Liter H₂). Es wurde vom Katalysator ab-
 filtriert, eingeengt und im Vakuum destilliert. Es wurden
 4,0 g (88%) 61 vom Sdp. 53°C/2 Torr und vom Brechungsindex
 n_D^{25} 1,4809 erhalten.

C₁₁H₁₈O₂ (182,26) Ber. C 72,49 H 9,95
 Gef. C 72,71 H 9,95

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum Nr. 15

δ = 3.3 (s, 3H), 3.2 (s, 3H), 2.8 (m, 2H), 2.1-1.7 (10H)

IR (Film): Spektrum Nr. 16

2950 (s), 2870 (m), 1675 (w), 1650 (w), 1490 (m), 1470 (s),
 1330 (s), 1300 (s), 1240 (s), 1230 (s), 1200 (m), 1185 (s),
 1175 (s), 1145 (s), 1110 (s), 1085 (s), 1060 (s), 1030 (s),
 990 (s), 950 (w), 930 (w), 865 (w), 835 (w), 770 (w), 730 (w) cm⁻¹

7.5.2. endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-9-on (62) ¹⁶⁾

4,0 g (22 mMol) 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo-
[4.2.1.o^{2,5}]nonan (61) wurden nach der Standard-Methode
 hydrolysiert. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes
 ergab 2,9 g (97%) 62 vom Sdp. 65°C/2 Torr und vom Brechungs-
 index n_D^{28} 1,4908 .

C₉H₁₂O (136,19) Ber. C 79,37 H 8,88
 Gef. C 79,29 H 9,06

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Spektrum Nr. 17

$\delta = 2.8(\text{m}, 2\text{H}), 2.2(\text{m}, 2\text{H}), 2.2-2.7(\text{m}, 8\text{H})$

IR (Film): Spektrum Nr. 18

2950(s), 1770(s), 1490(m), 1470(m), 1330(m), 1300(m),
1240(m), 1230(m), 1175(m), 1130(s), 1085(s), 1060(s),
1030(w), 990(w), 920(w), 860(w), 830(w), 760(m), 740(m) cm^{-1}

7.5.3. 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (16)
2,9 g (21 mMol) endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-9-on (62)

wurden nach der Standard Wittig-Reaktion umgesetzt. Die
Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 1,6 g (56%) 16
vom Sdp. 72°C/12 Torr bzw. 177°C/760 Torr und vom Brechungs-
index n_D^{25} 1,4973 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134,22) Ber. C 89,49 H 10,51

Gef. C 89,30 H 10,60

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Spektrum Nr. 19

$\delta = 4.5(\text{s}, 2\text{H}), 2.6(\text{m}, 2\text{H}), 2.2(\text{m}, 2\text{H}), 2.0(\text{t}, \underline{J} = 2\text{Hz}, 4\text{H}),$
1.8-1.1(m, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Spektrum Nr. 20

$\delta = 160.3(\text{quart}), 96.8(\text{sek}), 43.8(\text{tert}), 38.0(\text{tert}),$
23.1(sek), 19.6(sek)

IR (Film): Spektrum Nr 21

3100(w), 2950(s), 1745(w), 1690(m), 1485(m), 1465(m),
1320(w), 1250(w), 1170(w), 1150(w), 1130(w), 1080(w),
1060(w), 885(s), 835(m), 760(w), 690(m) cm^{-1}

7.5.4. endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-3,7-dien-9-on (63) ¹⁶⁾

4,5 g (25 mMol) 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo-
[4.2.1.o^{2,5}]nona-3,7-dien (58) wurden nach der Standard
Methode hydrolysiert. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes
ergab 2,7 g (81%) 63 vom Sdp. 35°C/2 Torr und vom Brechungs-
index n_D^{25} 1,5081 .

C₉H₈O (132,16) Ber. C 81,79 H 6,10

Gef. C 81,81 H 6,30

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum Nr. 22

δ = 6.2 (t, J = 3 Hz, 2H), 5.7 (m, 2H), 3.1 (m, 2H), 2.9 (m, 2H)

IR (Film): Spektrum Nr. 23

3140(w), 3080(m), 3040(m), 2970(s), 1845(s), 1785(s),
1755(s), 1340(w), 1300(s), 1210(w), 1190(w), 1110(w),
1090(m), 1000(w), 970(w), 940(w), 900(w), 860(m), 830(m),
790(s), 690(s) cm⁻¹

7.5.5. 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-3,7-dien (25)

Nachdem aus einem nach der Standard Methode durchge-
führten Wittig-Reaktions Ansatz mit endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]-
nona-3,7-dien-9-on (63) kein Produkt isoliert werden konnte,
wurde die Reaktion in der Weise durchgeführt, daß die Lösung
des Wittig-Reagenzes zu der Lösung des Ketons getropft wurde.
Aus 1,3 g (10 mMol) 63 wurden so 800 mg (63%) 25 vom
Sdp. 57°C/12 Torr bzw. 159°C/760 Torr und vom Brechungs-
index n_D^{24} 1,5168 erhalten.

$C_{10}H_{10}$ (130,19) Ber. C 92,26 H 7,74

Gef. C 92,25 H 7,78

1H -NMR ($CDCl_3$): Spektrum Nr. 24

δ =5.8(m, 4H), 4.1(s, 2H), 2.8(m, 4H),

^{13}C -NMR (C_6D_6): Spektrum Nr. 25

δ =167.4(quant), 139.4(tert), 131.1(tert), 91.5(sek),

48.6(tert), 44.1(tert)

IR (Film): Spektrum Nr. 26

3080(m), 3020(m), 2950(m), 1690(m), 1340(w), 1300(s),

1200(w), 1155(w), 990(w), 970(w), 950(w), 880(s), 860(m),

840(m), 805(m), 795(s), 780(m), 710(m), 690(m) cm^{-1}

7.5.6. 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-
nona-3-en (64)⁵⁴⁾

Zu 6,0 g (857 mMol) Lithium Schnitzeln in 180 ml siedendem THF wurde langsam eine Lösung von 10,0 g (30 mMol) 1,6,7,8-Tetrachlor-9,9-dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-nona-3,7-dien (57)⁴⁸⁾ und 25,0 g (333 mMol) t-Butanol in 20 ml THF getropft. Es wurde noch 2 Stunden am Rückfluß erhitzt; dann wurde von den Lithium Resten abdekantiert und gemäß der Standard Dechlorierungsreaktion aufgearbeitet. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 4,1 g (77%) 64 vom Sdp. 64°C/2 Torr und vom Brechungsindex n_D^{25} 1,4829. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Lit.⁵⁴⁾ angegebenen überein.

7.5.7. endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-3-en-9-on (65) ⁵⁴⁾

4,0 g (22 mMol) 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-3-en (64) wurden gemäß der Standard Reaktion hydrolysiert. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 2,6 g (87%) 65 vom Sdp. 64°C/2 Torr und vom Brechungsindex n_D^{25} 1,4997.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Lit. ⁵⁴⁾ angegebenen überein.

7.5.8. 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-3-en (66)

3,2 g (24 mMol) endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-3-en-9-on (65) wurden gemäß der Standard Wittig-Reaktion umgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte die Anwesenheit erheblicher Mengen von unumgesetztem Keton 65 an. Das Rohprodukt wurde deshalb bei 12 Torr umkondensiert und dann gaschromatographisch getrennt (1,8 m x 2,5 cm, 5% SE 30 auf Chromosorb G, 160 * 200°C, 1.5 Kp N₂/cm²). Dabei wurden 200 mg (8%) 66 vom Sdp. 162°C/760 Torr und vom Brechungsindex n_D^{23} 1,5081 erhalten; 600 mg (19%) 65 wurden zurückgewonnen.

C₁₀H₁₂ (132,21) Ber. C 90,85 H 9,15

Gef. C 90,90 H 9,05

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum Nr. 27

δ = 6.3(s, 2H), 4.5(s, 2H), 2.9(m, 2H), 2.3(m, 2H), 1.4(s, 4H)

¹³C-NMR (C₆D₆): Spektrum Nr. 28

δ = 161.4(quant), 142.2(tert), 97.6(sek), 48.4(tert),

44.2(tert), 25.2(sek)

IR (Film):

Spektrum Nr. 29

3050(m), 2950(s), 2900(m), 1690(m), 1675(m), 1465(w),
1445(w), 1300(s), 1165(m), 1110(m), 1025(w), 890(s),
870(m), 840(w), 800(s), 750(m), 690(m) cm^{-1}

7.5.9. 1,6,7,8-Tetrachlor-9,9-dimethoxy-endo-tricyclo-
[4.2.1.0^{2,5}]nona-7-en (67)

10,0 g (30 mMol) 1,6,7,8-Tetrachlor-9,9-dimethoxy-
endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien (57) ⁴⁸⁾ wurden
in 300 ml Äther gelöst und unter Zusatz von 1,0 g 5% Pd/C
(Engelhard Test Katalysator/Roth) bis zur Beendigung der
Wasserstoff Aufnahme hydriert (circa 700 ml H₂). Es wurde
vom Katalysator abfiltriert und eingeengt. Die Umkristal-
lisation des Rohproduktes aus Pentan ergab 10,0 g (99%)
67 vom Schmp. 112°C.

C₁₁H₁₂Cl₄O₂ (318,03) Ber. C 41,54 H 3,80

Gef. C 41,67 H 3,69

¹H-NMR (CDCl₃):

Spektrum Nr. 30

δ=3.5(s, 6H), 3.1(m, 2H), 2.4-1.3(m, 4H)

IR (KBr):

Spektrum Nr. 31

2995(s), 2955(s), 2850(m), 1610(s), 1460-1440(m), 1290(s),
1220-1130(s), 1085(s), 1110(s), 970(s), 890(s), 850(m),
790(s), 775(s), 760(s), 730(m), 710(s) cm^{-1}

7.5.10. 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-7-en (68)

10,0 g (29 mMol) 1,6,7,8-Tetrachlor-9,9-dimethoxy-endo-tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-7-en (67) wurden unter den Standard Bedingungen dechloriert. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 4,3 g (81%) 68 vom Sdp. 68°C/2 Torr und vom Brechungsindex n_D^{28} 1,4866.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,25) Ber. C 73,30 H 8,95

Gef. C 73,26 H 8,76

1H -NMR ($CDCl_3$): Spektrum Nr. 32

δ = 6.3(m, 2H), 3.0(s, 6H), 2.7(m, 4H), 2.2-1.0(m, 4H)

IR (Film): Spektrum Nr. 33

3100(w), 2950(s), 2850(m), 1650(w), 1610(w), 1460(m), 1350(w), 1280(s), 1220(m), 1200(w), 1180(w), 1130(s), 1100(s), 1070(s), 1050(s), 1020(s), 960(w), 945(w), 920(m), 810(s), 800(m), 745(s), 710(m) cm^{-1}

7.5.11. endo-Tricyclo[4.2.1.o^{2,5}]nona-7-en-9-on (69)

4,2 g (23 mMol) 9,9-Dimethoxy-endo-tricyclo-[4.2.1.o^{2,5}]nona-7-en (68) wurden unter den Standard Bedingungen hydrolysiert. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 2,4 g (77%) 69 vom Sdp. 68°C/2 Torr und vom Brechungsindex n_D^{24} 1,5049.

$C_9H_{10}O$ (134,18) Ber. C 80,56 H 7,51

Gef. C 80,40 H 7,49

1H -NMR ($CDCl_3$): Spektrum Nr. 34

δ = 7.0(m, 2H), 2.9(m, 4H), 2.4-0.8(m, 4H)

IR (Film): Spektrum Nr. 35

2950(m), 1860(w), 1785(s), 1720(w), 1650(w), 1450(w), 1265(w), 1220(w), 1090(w), 925(w), 825(w), 770(w), 740(w), 690(w) cm^{-1}

7.5.12. 9-Methylen-endo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-7-en (70)
 2,4 g (17 mMol) endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-7-en-9-on
 (69) wurden gemäß der Standard Wittig-Reaktion umgesetzt.
 Die Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 1,3 g (55%)
70 vom Sdp. 71°C/12 Torr bzw. 171°C/760 Torr und vom
 Brechungsindex n_D^{24} 1,5042 .

$C_{10}H_{12}$ (132,21) Ber. C 90,85 H 9,15
 Gef. C 91,01 H 9,04

1H -NMR ($CDCl_3$): Spektrum Nr. 36
 δ =6.5(t, J =3Hz, 2H), 4.0(s, 2H), 2.9(m, 2H), 2.6(m, 2H),
 2.1-1.0(m, 4H)

^{13}C -NMR (C_6D_6): Spektrum Nr. 37
 δ =165.5(quant), 135.2(tert), 91.0(sek), 49.7(tert),
 37.5(tert), 21.4(sek)

IR (Film): Spektrum Nr. 38
 3100(w), 3000(s), 2960(s), 1730(m), 1700(w), 1680(w),
 1655(w), 1445(w), 1435(w), 1340(w), 1220(w), 880(s),
 750(m), 690(m) cm^{-1}

7.6. Versuche zur Synthese des 7-Methylenbicyclo-
[2.2.1]hepta-5-en-2,3-dion (26)

7.6.1. 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-methoxy-7,7-dimethoxy-
bicyclo[2.2.1]hepta-5-en (82)

6,0 g 58% NaH-Dispersion (145 mMol) in 70 ml THF
 wurden auf 50°C erwärmt; dann wurden 21,0 g (148 mMol)
Methyljodid zugegeben. Zu der gerührten Suspension wurden
 30,0 g (97 mMol) 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-hydroxy-
7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en (77c) in 20 ml THF
 so zugetropft, daß das Reaktionsgemisch leicht am Sieden

blieb ⁶¹⁾. Die Reaktionslösung färbte sich tief braun, und das vorgelegte Hydrid war verbraucht, ehe die gesamte Menge von 77c zugegeben war. Es wurden deshalb noch 6,0 g 58% NaH-Dispersion zugefügt. Nach der Zugabe der gesamten Menge von 77c wurde noch 30 Minuten am Rückfluß erhitzt, dann wurde mit 50 g Eis zersetzt, 3 mal mit je 100 ml "Äther extrahiert, die "Äther-Extrakte wurden mit 50 ml Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nun wurde über eine Kieselgel Trockensäule (30cm/2cm) laufen lassen und dann wurde eingengt. Der Rückstand wurde mit Petroläther 60/70 aufgenommen und nach kurzem Stehen wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert; dabei wurden 2,3 g (7%) eines öligen Produktes vom Sdp. 95-100°C/0,05 Torr erhalten, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum zur Hauptsache aus 82 bestand, sich aber nicht in reiner Form gewinnen ließ.

$C_{10}H_{12}Cl_4O_3$ (322,02) Ber. C 37,30 H 3,76
Gef. C 42,65 H 4,79

¹H-NMR ($CDCl_3$):

Spektrum Nr. 39

$\delta = 4.3$ (dd, $\underline{J} = 3\text{Hz}$, $\underline{J} = 7\text{Hz}$, 1H), 3.7 (s, 3H), 3.6 (s, 3H),

3.5 (s, 3H), 2.7 (dd, $\underline{J} = 7\text{Hz}$, $\underline{J} = 12\text{Hz}$, 1H), 1.8 (dd, $\underline{J} = 3\text{Hz}$, $\underline{J} = 12\text{Hz}$, 1H)

7.6.2. 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-cyano-7,7-dimethoxy-
bicyclo[2.2.1]hepta-5-en (84) ⁶²⁾

240,0 g (909 mMol) Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclo-
pentadien (76) wurden mit 55,0 g (1040 mMol) Acrylnitril (83),
2 g Hydrochinon und 80 ml CCl₄ 50 Stunden am Rückfluß
erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden dann bei circa
2 Torr abgezogen; der Rückstand wurde aus 200 ml Petrol-
äther 40/60 umkristallisiert. Es wurden 241,0 g (84%) 84
vom Schmp. 89-90°C erhalten.

C₁₀H₉Cl₄NO₂ (317,00) Ber. C 37,89 H 2,86 N 4,42
Gef. C 38,08 H 2,81 N 4,35

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum Nr. 40

δ=3.7(s, 3H), 3.6(s, 3H), 3.7-3.5(m, 1H), 2.8(dd, J=9Hz, J=12Hz,
1H), 2.1(dd, J=4Hz, J=12Hz, 1H)

IR (KBr): Spektrum Nr. 41

3000(m), 2960(s), 2855(m), 2355(s), 1610(s), 1455(s),
1285(s), 1240-1100(s), 1060(m), 1040(s), 985(s), 910(s),
890(s), 840(s), 795(s), 770(s) cm⁻¹

7.6.3. Dechlorierung des 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-
2-cyano-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en (84)

In vier Ansätzen wurden insgesamt 310,0 g (978 mMol)
84 nach der Standard Methode dechloriert und aufgearbeitet.
Die Rohprodukte aus allen Ansätzen wurden zusammen im
Vakuum fraktioniert. Dabei wurden 21,0 g (14%) 7,7-Dimeth-
oxybicyclo[2.2.1]hepta-2-en (85), das anhand der spektro-
skopischen Daten ²⁹⁾ identifiziert wurde, und 25,0 g (14%)

endo-2-Aminomethyl-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en (86)

vom Sdp. 55°C/0,01 Torr erhalten.

C₁₀H₁₇NO₂ (183,25) Ber. C 65,54 H 9,35 N 7,64

Gef. C 65,60 H 9,30 N 7,70

MS (70 eV):

Spektrum Nr. 42

m/e=103(3%), 125(3%), 151(24%), 152(17%), 153(46%), 170(3%),
180(2%), 183(7%, M⁺), 184(100%)

¹H-NMR (CDCl₃):

Spektrum Nr. 43

δ=5.7(m, 2H), 3.0(s, 3H), 2.9(s, 3H), 2.7(m, 1H), 2.5(m, 1H),
2.2(m, 2H), 2.1-1.7(m, 1H), 1.2(m, 1H), 0.8(s, 2H), 0.4(m, 1H)

IR (Film):

Spektrum Nr. 44

3400(w), 3350(w), 3100(w), 2980(s), 2880(s), 1630(m),
1590(m), 1460(m), 1390(w), 1350(w), 1300(s), 1250(m),
1230(m), 1210(m), 1150(s), 1120(s), 1080(s), 1040(s),
1015(m), 980(w), 970(w), 870(m), 840(m), 780(w), 725(m) cm⁻¹

7.6.4. Versuch zur Darstellung von 7,7-Dimethoxy-

2-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-5-en (89)

11,0 g (60 mMol) endo-2-Aminomethyl-7,7-dimethoxy-
bicyclo[2.2.1]hepta-5-en (86) wurden mit 18 g Soda in 120 ml
Wasser und 80,0 g (563 mMol) Methyljodid 10 Minuten im
Wasserbad bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurde
noch eine Stunde unter Sieden gerührt und dann das über-
schüssige Methyljodid abgedampft. Es wurde 3 mal mit je 50 ml
Chloroform extrahiert, dann mit Soda getrocknet und das
Lösungsmittel abgedampft. Das zurückbleibende braune Öl
wurde in 200 ml Methanol gelöst und zu frisch gefälltem

Silberhydroxid (aus 15 g AgNO_3 und 10 g KOH, 4 mal mit $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ gewaschen) gegeben. Die Suspension wurde 2 Stunden unter N_2 gerührt, dann filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wurde bei circa 2 Torr der Thermolyse unterworfen; bei circa 120°C trat Zersetzung ein. Das Destillat der Thermolyse wurde fraktioniert destilliert. Dabei wurde nicht das Olefin 89 sondern 6,5 g (51% bezogen auf 86) 7,7-Dimethoxy-endo-2-dimethylaminomethylbicyclo[2.2.1]-hepta-5-en (88) vom Sdp. $103-111^\circ\text{C}/11$ Torr erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (211,31) Ber. C 86,21 H 10,02 N 6,63
Gef. C 68,52 H 9,97 N 6,28

MS (70 eV):

Spektrum Nr. 45

$m/e=33(3\%), 57(4\%), 150(4\%), 154(3\%), 166(10\%),$
 $211(100\%, \text{M}^+), 212(17\%)$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

Spektrum Nr. 46

$\delta=6.0(\text{m}, 2\text{H}), 3.1(\text{s}, 3\text{H}), 3.0(\text{s}, 3\text{H}), 2.9-2.5(\text{m}, 2\text{H}),$
 $2.3(\text{m}, 1\text{H}), 2.1(\text{s}, 6\text{H}), 1.9(\text{m}, 3\text{H}), 0.5(\text{m}, 1\text{H})$

IR (Film):

Spektrum Nr. 47

$3100(\text{w}), 2980(\text{s}), 2850(\text{s}), 2800(\text{s}), 1470(\text{s}), 1385(\text{w}),$
 $1355(\text{w}), 1300(\text{s}), 1270(\text{w}), 1250(\text{m}), 1230(\text{m}), 1210(\text{m}),$
 $1185(\text{w}), 1150(\text{m}), 1110(\text{s}), 1090(\text{s}), 1055(\text{s}), 1045(\text{s}),$
 $1020(\text{m}), 980(\text{w}), 970(\text{w}), 850(\text{m}), 795(\text{w}), 730(\text{s})\text{cm}^{-1}$

7.6.5. 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-endo-2-methoxycarbonylbicyclo[2.2.1]hepta-5-en (92)⁶²⁾

130,0 g (492 mmol) Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien (76) wurden mit 42,0 g (488 mmol) Acrylsäuremethylester (91) und 40 ml CCl_4 15 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden dann bei circa 2 Torr abgezogen; der Rückstand wurde aus 100 ml Petroläther 40/60 umkristallisiert. Es wurden 144,0 g (84%) 92 vom Schmp. 46-48°C erhalten.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (350,03) Ber. C 37,75 H 3,46
Gef. C 37,75 H 3,47

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Spektrum Nr. 48

$\delta = 3.8(\text{s}, 3\text{H}), 3.7(\text{s}, 3\text{H}), 3.6(\text{s}, 3\text{H}), 3.5(\text{dd}, \underline{J}=4\text{Hz}, \underline{J}=5\text{Hz}, 1\text{H}),$
 $2.7-2.1(\text{m}, 2\text{H})$

IR (KBr): Spektrum Nr. 49

3000(m), 2960(m), 2850(m), 1740(s), 1610(s), 1440(s),
1350(s), 1280-1100(s), 1040(s), 990(s), 950(m), 920(m),
880(m), 850(m), 835(w), 795(s) cm^{-1}

7.6.6. 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-hydroxymethyl-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en (93)

73,0 g (209 mmol) 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-endo-2-methoxycarbonylbicyclo[2.2.1]hepta-5-en (92) wurden in 250 ml "Äther gelöst; die Lösung wurde während 30 Minuten zu einer eisgekühlten Suspension von 4,0 g (105 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml "Äther getropft. Es wurde noch 15 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt, dann wurde mit 50 g Eis zersetzt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde die Aluminiumhydroxid Suspension noch 4 mal

mit je 150 ml Äther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wurde aus 150 ml Petroläther 60/70 umkristallisiert; es wurden 58,1 g (87%) 93 vom Schmp. 85°C erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_3$ (322,02) Ber. C 37,30 H 3,76

Gef. C 37,47 H 3,91

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Spektrum Nr. 50

$\delta = 4.1-2.8$ (m, 4H), 3.7 (s, 3H), 3.6 (s, 3H), 2.4 (s, 1H),

1.7 (dd, $\underline{J} = 3\text{Hz}$, $\underline{J} = 12\text{Hz}$, 1H)

IR (KBr): Spektrum Nr. 51

3300 (s), 2975 (m), 1610 (m), 1450 (m), 1280 (m), 1200 (s),

1120 (m), 1045 (m), 1020 (m), 990 (m), 910 (m), 790 (m), 770 (m) cm^{-1}

7.6.7. Versuch zur Dechlorierung des 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-hydroxymethyl-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]-hepta-5-en (93)

36,0 g (112 mmol) 93 wurden gemäß der Standard Methode dechloriert. Aus dem Rohprodukt konnte selbst bei circa 0,01 Torr und einer Badtemperatur von 220°C keine flüchtige Substanz destilliert werden. Das Rohprodukt zeigte im

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum folgende Signale:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Spektrum Nr. 52

$\delta = 6.2$ (m, Int. 5), 3.3 (m, Int. 33)

Nach einem Versuch, das Rohprodukt mit $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{J}$ zu veräthern ⁶¹⁾, wurde ebenfalls keine destillierbare Substanz erhalten.

7.6.8. Versuch zur Verätherung⁶¹⁾ des 1,4,5,6-Tetra-
chlor-endo-2-hydroxymethyl-7,7-dimethoxybicyclo-
[2.2.1]hepta-5-en (93)

51,0 g (158 mmol) 93 wurden in 40 ml Äther gelöst; die Lösung wurde während 30 Minuten zu einer Suspension von 8,8 g 58% Natriumhydrid (204 mmol) in 120 ml THF mit 34,0 g (240 mmol) Methyljodid, die auf 50°C erwärmt war, getropft. Nach der Zugabe wurde noch 30 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 g Eis zersetzt und 4 mal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit 50 ml Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde in 50 ml Petroläther 40/60 gelöst und 15 Stunden auf -10°C gekühlt. Dabei kristallisierten 8,2 g eines weißen Feststoffes, der auf Grund der spektroskopischen Daten nicht identisch mit dem 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-endo-2-methoxymethylbicyclo[2.2.1]-hepta-5-en (94) sein kann, vom Schmp. 156°C.

MS (70 eV): Spektrum Nr. 53

$m/e = 569(15\%), 570(4\%), 571(30\%), 572(7\%), 573(25\%),$

$574(6\%), 575(12\%), 576(2\%), 577(3\%)$

(M-1): $569/571/573/575/577 = 51/100/84/40/10$

(M) : $570/572/574/576 = 50/100/78/29$

Das ist das Isotopenmuster für 6 Cl; daraus folgt die Molmasse 573. Die wahrscheinliche Summenformel

ist $C_{20}H_{24}Cl_6O_6$.

$C_{20}H_{24}Cl_6O_6$ (573,12) Ber. C 41,91 H 4,22 Cl 37,11

Gef. C 39,83 H 3,65 Cl $36,4/37,3$
 $38,0/41,7$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Spektrum Nr. 54
 $\delta = 3.8(\text{s, Int.2}), 3.7(\text{s, Int.1}), 3.6(\text{s, Int.1})$
 Untergrund-Signale von 4.7-1.6

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Spektrum Nr. 55
 $\delta = 130.2(\text{quart}), 128.1(\text{quart}), 111.9(\text{quart}), 106.4(\text{quart}),$
 $102.9(\text{quart}), 77.0(\text{quart}), 74.5(\text{quart}), (2\text{x}) 71.4(\text{tert}),$
 $(2\text{x}) 71.1(\text{tert}), 63.6(\text{sek}), 52.6(\text{prim}), 52.0(\text{prim}),$
 $51.5(\text{prim}), 51.2(\text{prim}), 47.0(\text{tert}), 46.0(\text{tert}), 39.2(\text{sek}),$
 $37.3(\text{sek})$

7.6.9. Dechlorierung des Rohproduktes aus der Verätherung
des 1,4,5,6-Tetrachlor-endo-2-hydroxymethyl-
7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]hepta-5-en (93)

Das Rohprodukt der Verätherung von 93 (43,2 g), in dem 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-endo-2-methoxymethylbicyclo[2.2.1]hepta-5-en (94) vermutet wurde, wurde in der üblichen Weise mit 60,0 g (2,6 g Atom) Natrium dechloriert. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 3,5 g (11% bezogen auf 93) 7,7-Dimethoxy-endo-2-methoxymethylbicyclo[2.2.1]hepta-5-en (95) vom Sdp. 50-52°C/0,05 Torr, das sich destillativ aber nicht vollkommen reinigen ließ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198,26) Ber. C 66,64 H 9,15
 Gef. C 66,30 H 9,36

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Spektrum Nr. 56
 $\delta = 6.1(\text{m, 2H}), 3.3(\text{s, 3H}), 3.2(\text{s, 3H}), 3.1(\text{s, 3H}), 3.0(\text{s, 1H}),$
 $3.0-1.8(\text{m, 5H}), 0.5(\text{dd, } J=6\text{Hz, } J=12\text{Hz, 1H})$

IR (Film): Spektrum Nr. 57
 $2950(\text{s}), 1720(\text{w}), 1460(\text{m}), 1395(\text{w}), 1355(\text{w}), 1300(\text{m}),$
 $1250(\text{m}), 1200(\text{w}), 1180-1060(\text{s}), 1040(\text{w}), 1010(\text{w}), 730(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

7.6.10. Bicyclo[2.2.1]hepta-5-en-7-on-endo-2-carbonsäure (98)

78,0 g (223 mMol) 1,4,5,6-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-endo-2-methoxycarbonylbicyclo[2.2.1]hepta-5-en (92) wurden zusammen mit 8,9 g (223 mMol) Natriumhydroxid-Plättchen in 300 ml Methanol gelöst. Es wurde insgesamt eine Stunde gerührt, dann wurde am Rotavapor im Vakuum eingeengt.

Der Rückstand wurde nach der Standard Methode dechloriert; beim Aufarbeiten wurde die Hauptmenge an THF am Rotavapor abgezogen, dann wurde mit 500 ml Wasser versetzt und die wässrige Phase 2 mal mit Petroläther 40/60 extrahiert. Nun wurde mit konz. HCl auf pH 2-3 angesäuert und 4 mal mit je 100 ml "Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit MgSO_4 getrocknet und eingeengt.

Das Rohprodukt wurde 75 ml 20% HClO_4 gelöst und eine Stunde stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser auf 700 ml aufgefüllt und 4 mal mit je 100 ml "Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Dann wurden 300 ml Chloroform zugegeben; die Lösung wurde mit MgSO_4 getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Der Rückstand wurde aus 30 ml "Äther umkristallisiert. Es wurden 20,3 g (60%) 98 vom Schmp. 105-106°C erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ (152,15) Ber. C 63,15 H 5,30

Gef. C 63,35 H 5,30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

Spektrum Nr. 58

$\delta = 11.8(\text{s}, 1\text{H}), 6.7(\text{m}, 2\text{H}), 3.4(\text{m}, 2\text{H}), 3.1(\text{m}, 1\text{H}),$
 $2.5-1.5(\text{m}, 2\text{H})$

IR (KBr):

Spektrum Nr. 59

$3200-2500(\text{s}), 1770(\text{s}), 1690(\text{s}), 1460(\text{w}), 1420(\text{m}), 1320(\text{w}),$
 $1270(\text{m}), 1250(\text{m}), 1110(\text{w}), 1095(\text{w}), 945(\text{m}), 870(\text{m}), 760(\text{m}),$
 $720(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

7.6.11. 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-5-en-endo-
2-carbonsäure (99)

Aus 55,0 g (154 mMol) Triphenylmethylphosphonium-
bromid in 350 ml THF und 150 mMol einer cirka 2m Lösung
von n-Butyllithium in Hexan wurde eine Lösung von Wittig-
Reagenz bereitet; dazu wurde eine Lösung von 10,0 g (66 mMol)
Bicyclo[2.2.1]hepta-5-en-7-on-endo-2-carbonsäure (98) in 50 ml
THF getropft. Die kräftig gerührte Lösung wurde 3 Stunden
am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 300 ml
Wasser versetzt; die organische Phase wurde 3 mal mit je
100 ml Wasser gewaschen, dann wurden die vereinigten
wässrigen Phasen 3 mal mit je 50 ml Petroläther 40/60
extrahiert. Die wässrige Phase wurde nun mit konz. HCl
auf pH 2-3 angesäuert und dann 3 mal mit je 100 ml "Äther
extrahiert. Die Extrakte wurden mit MgSO_4 getrocknet und
eingengt; der Rückstand wurde in 2n NaOH gelöst, und die
alkalische Lösung nach Filtration wieder auf pH 2-3
angesäuert und 4 mal mit je 50 ml "Äther extrahiert.
Die Extrakte wurden mit MgSO_4 getrocknet und eingengt.

Durch Umkristallisation aus 5 ml "Äther wurden 8,8 g (88%)
99 vom Schmp. 72-73°C erhalten.

$C_9H_{10}O_2$ (150,18) Ber. C 71,98 H 6,71

Gef. C 72,13 H 6,90

1H -NMR ($CDCl_3$): Spektrum Nr. 60

δ = 12.1 (s, 1H), 6.4 (m, 2H), 4.3 (s, 2H), 3.5 (m, 1H),

3.2-2.9 (m, 2H), 2.3-1.3 (m, 2H)

IR (KBr): Spektrum Nr. 61

3200-2500 (s), 1700 (s), 1420 (m), 1330 (m), 1255 (m), 1240 (m),
1130 (m), 940 (w), 890 (m), 850 (w), 830 (w), 745 (w), 730 (m) cm^{-1}

7.6.12. 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-5-en-2-on (81)

Zu einer Lösung von 66 mMol Lithiumdiisopropylamid
in 75 ml THF (bereitet bei 0°C aus 6,6 g Diisopropylamin
in 75 ml THF und 34 ml einer Lösung von n-Butyllithium
in Hexan mit dem Faktor 1,98) wurde bei -30°C eine Lösung
von 5,0 g (33 mMol) 7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-5-en-
endo-2-carbonsäure (99) in 15 ml THF und 20 ml HMPT
getropft. Anschließend wurde eine Stunde bei -15°C gerührt,
dann wurde auf -5°C aufwärmen lassen. Die -5°C kalte
Lösung wurde zu einer Lösung von 3,8 g (40 mMol) Dimethyl-
disulfid in 10 ml THF gegeben, die die gleiche Temperatur
hatte. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann
wurden 200 ml Wasser zugegeben, und die wässrige Phase
wurde mit konz. HCl auf pH 2-3 angesäuert und 4 mal mit
je 50 ml "Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit $MgSO_4$
getrocknet und eingeeengt; der Rückstand wurde 15 Stunden

im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet, dann in 50 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit Lithiummethanolat neutralisiert. Zu der Lösung wurden 8,0 g NaHCO_3 gegeben, und unter Rühren wurden bei Raumtemperatur 6,7 g (50 mMol) N-Chlorsuccinimid in 10 Portionen über einen Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Es wurde noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurden 5 ml gesättigter Na_2SO_3 Lösung und 50 ml Wasser zugefügt. Die Lösung wurde 6 mal mit je 30 ml Äther extrahiert, und die Extrakte wurden am Rotavapor bei 12 Torr eingengt. Der Rückstand wurde 20 Minuten mit 25 ml 20% HClO_4 kräftig gerührt; dann wurden 100 ml Wasser zugefügt, und es wurde 4 mal mit je 30 ml Petroläther 40/60 extrahiert. Die Extrakte wurden mit 50 ml einer gesättigten NaHCO_3 Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingengt. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 1,3 g (33%) 81 vom Sdp. $33^\circ\text{C}/0,3$ Torr.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ (120,15) Ber. C 79,97 H 6,71
Gef. C 80,02 H 6,70

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

Spektrum Nr. 62

$\delta = 6.9(\text{m}, 1\text{H}), 6.4(\text{m}, 1\text{H}), 4.8(\text{s}, 1\text{H}), 4.7(\text{s}, 1\text{H}), 3.5(\text{m}, 2\text{H}),$
 $2.2(\text{s}, 2\text{H})$

IR (Film):

Spektrum Nr. 63

$2960(\text{s}), 1765(\text{s}), 1690(\text{m}), 1475(\text{w}), 1420(\text{w}), 1320(\text{w}),$
 $1120(\text{m}), 1060(\text{m}), 895(\text{m}), 875(\text{m}), 765(\text{w}), 745(\text{s}), 680(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$

7.6.13. Versuch zur Oxidation des 7-Methylenbicyclo-
[2.2.1]hepta-5-en-2-on (81) ⁶⁰⁾

1,0 g (8 mMol) 81 wurden mit 1,0 g (9 mMol) Selen-
dioxid in 5 ml Acetanhydrid eine Stunde auf 135°C erhitzt.
Dann wurde vom ausgefallenen Selen abfiltriert, mit 2n KOH
auf pH 8 gebracht und mit 50 ml Äther extrahiert. Der
Extrakt wurde eingeeengt; dabei blieb praktisch kein
Rückstand.

7.7. Synthesen mit Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodecan-Derivaten

7.7.1. 11-Methylen-tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-
trien (107)

13,0 g (76 mMol) Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-
trien-11-on (103) ⁷⁵⁾ wurden nach der Standard Wittig-
reaktion umgesetzt. Das Rohprodukt wurde bei 2 Torr umkon-
densiert; dabei wurden 3,8 g (29%) 107 vom Schmp. 50-53°C
erhalten.

C₁₃H₁₄ (170,26) Ber. C 91,71 H 8,29
Gef. C 91,78 H 8,21

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum Nr. 64

δ=6.0(m, 6H), 4.5(s, 2H), 3.1(m, 2H), 2.9(m, 2H),
1.9(d, J=12Hz, 1H), 1.4(m, 1H)

¹³C-NMR (C₆D₆): Spektrum Nr. 65

δ=143.9(quant), 135.4(tert), 133.5(tert), 125.4(tert),
110.3(sek), (2x) 47.7(tert), 33.1(sek)

IR-(Film): Spektrum Nr. 66

2900(s), 1740(m), 1675(s), 1595(s), 1460(s), 1350(s),
1295(m), 1255(m), 1240(m), 1215(m), 1105(m), 1080(w),
1035(s), 975(w), 930(m), 900-860(s), 810(s), 720(s),
690(s) cm⁻¹

7.7.2. 11-Methylentricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-7,9-dien (108)

3,0 g (17 mMol) Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-7,9-dien-11-on (105) ⁷⁵⁾ wurden nach der Standard Wittig-Reaktion umgesetzt. Das Rohprodukt wurde bei 2 Torr umkondensiert; es wurden 1,0 g (34%) 108 vom Schmp. 24-25°C erhalten.

C₁₃H₁₆ (172,27) Ber. C 90,64 H 9,36

Gef. C 90,49 H 9,52

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum Nr. 67

δ = 5.9(m, 4H), 4.8(s, 2H), 2.9(m, 2H), 2.3(m, 2H),

2.3-2.1(m, 1H), 1.7(m, 4H), 1.1(m, 1H)

¹³C-NMR (C₆D₆): Spektrum Nr. 68

δ = 144.9(quant), 134.2(tert), 125.7(tert), 110.8(sek),

53.8(tert), 44.2(tert), 30.5(sek), 29.4(sek)

IR (Film): Spektrum Nr. 69

3050(m), 2950(s), 1725(m), 1660(m), 1610(w), 1480(w),

1460(m), 1320(w), 1245(w), 1000(w), 895(s), 860(w),

825(s), 690(s) cm⁻¹

7.7.3. Versuch zur Synthese des 11-Methylen-

tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3-en (113)

6,5 g (36 mMol) Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3-en-11-on (104) ⁷⁸⁾ wurden gemäß der Standard Wittig-Reaktion eingesetzt. Es wurden 4,8 g (74%) 104 zurückgewonnen.

7.7.4. Versuch zur Addition von Methyllithium an
Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3-en-11-on (104) 78)

Zu 3,8 g (21 mMol) 104 in 20 ml "Äther wurden 60 ml einer cirka 0,5m Lösung von Methyllithium in "Äther getropft. Es wurde 10 Minuten am Rückfluß erhitzt, dann wurde mit 50 g Eis zersetzt, 3 mal mit je 50 ml "Äther extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Es wurden 3,4 g (89%) 104 zurückgewonnen.

7.7.5. Versuch zur Reaktion von trans-3,4-Dichlor-
tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-7,9-dien-11-on (114) 78)
mit Dimethylsulfoniummethyloid

6,5 g (25 mMol) 114 wurden in 20 ml THF gelöst bei 0°C zu einer Lösung von 30 mMol Dimethylsulfoniummethyloid (bei 0°C aus 6,1 g Trimethylsulfoniumjodid in 20 ml THF und 30 mMol einer cirka 2m Lösung von n-Butyllithium in Hexan bereitet) getropft. Es wurde 2 Stunden bei 0°C gerührt, dann wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Bei der Aufarbeitung gemäß der Standard Wittig-Reaktion wurden 2,6 g (40%) 114 zurückgewonnen. Ein Reaktionsprodukt wurde nicht isoliert.

7.7.6. Versuch zur Addition von Methyl-lithium an das
trans-3,4-Dichlor-tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-
7,9-dien-11-on (114) ⁷⁸⁾

Zu einer Lösung von 2,5 g (10 mmol) 114 in 20 ml "Äther wurden 11 ml einer circa 0,9m Lösung von Methyl-lithium in "Äther getropft. Die Lösung wurde zunächst tief rot, dann verschwand die Färbung unter Erwärmung der Lösung. Es wurden 20 ml Wasser zugegeben, dann wurde 3 mal mit je 30 ml "Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit 20 ml Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Es resultierte ein braunes Harz, das kein brauchbares ^1H -NMR-Spektrum ergab.

Bei einem Versuch, dieses Harz unter Zusatz von 100 mg 5% Pd/C (Engelhard Test Katalysator/Roth) zu hydrieren, wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

7.7.7. Versuch zur Synthese des exo-3,4-Epoxy-
tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-7,9-dien-11-on (117) ⁷⁸⁾

Gemäß Lit. ⁷⁸⁾ wurden 4,4 g (26 mmol) des Tricyclo-
[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien-11-on (102) in 66 ml CHCl_3 mit 9,5 g m-Chlorperbenzoesäure (2,75 mmol/g = 26 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wurde von der ausgefallenen m-Chlorbenzoesäure abgesaugt und mit CHCl_3 nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit 10 ml gesättigter NaHCO_3 Lösung gewaschen, dann mit MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Durch Umkristallisation des Rückstandes

aus 50 ml eines Gemischs von Methanol, Äther und Chloroform (25/25/1) wurden 1,8 g (35%) exo-3,4-Epoxy-7,8-epoxy-ticyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-9-en-11-on (118) vom Schmp. 162-163°C erhalten.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204,23) Ber. C 70,58 H 5,92
Gef. C 70,45 H 5,94

MS (70 eV):

Spektrum Nr. 70

m/e=27(28%), 28(28%), 29(49%), 41(24%), 51(23%), 53(35%),
65(30%), 66(38%), 77(47%), 78(38%), 81(100%), 82(33%),
91(72%), 94(24%), 107(82%), 115(21%), 117(21%), 129(20%),
131(29%), 188(35%), 204(1%, M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃):

Spektrum Nr. 71

δ=6.2(m, 2H), 3.4(m, 6H), 2.8(m, 1H), 2.6(m, 1H),
1.9(d, J=12Hz, 1H), 1.5(m, 1H)

¹³C-NMR (CDCl₃):

Spektrum Nr. 72

δ=204.5(quant), 132.6(tert), 127.0(tert), 56.4(tert),
55.8(tert), 54.9(tert), 53.8(tert), (2x) 53.4(tert),
39.8(tert), 37.0(tert), 18.3(sek)

IR (KBr):

Spektrum Nr. 73

3010(w), 2960(m), 2900(m), 1740-1710(s), 1645(m), 1450(m),
1380(m), 1330(m), 1280(m), 1230(w), 1210(m), 1200(m),
1100(m), 1085(w), 1045(m), 980(s), 940(m), 920(w), 890(m),
865(m), 840(s), 815(m), 790(s), 760(w), 740(m), 730(w),
705(m) cm⁻¹

Das gewünschte Epoxid 117 konnte nicht nachgewiesen werden; dagegen konnte unumgesetztes 103 durch Sublimation bei 2 Torr rein abgetrennt und identifiziert werden.

7.7.8. Reaktion des Tricyclo[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-
3,7,9-trien-11-on (103) mit Methyllithium

1,0 g (6 mmol) 103 wurden in 50 ml Äther gelöst, dann wurde auf circa -70°C gekühlt. Jetzt wurden 10 ml einer circa 1m Lösung von Methyllithium in Äther zugegeben. Die Kühlung wurde entfernt, und die gerührte Lösung erwärmte sich langsam. Ab circa -20°C trat eine violette Färbung auf; war bei circa -10°C alles 103 in Lösung, so war die Farbe tief violett. Ab circa 0°C trat unter Gasentwicklung Entfärbung ein. Nach dem Verschwinden der violetten Farbe wurde mit 30 g Eis zersetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase wurde 2 mal mit je 20 ml Äther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 20 ml Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingengt. Die Vakuumdestillation des Rohproduktes ergab 880 mg (88%) eines Umlagerungsproduktes von 103 vom Sdp. 151°C/0,1 Torr, das bei Raumtemperatur halb-fest ist und -auch im kristallinen Zustand bei -20°C - leicht polymerisiert.

C₁₂H₁₂O (172,23) Ber. C 83,69 H 7,02

Gef. C 83,63 H 7,02

MS (70 eV): Spektrum Nr. 74

m/e=27(21%), 29(36%), 31(83%), 45(33%), 47(21%), 59(45%),
 74(31%), 84(100%), 86(64%), 107(19%), 128(19%), 129(16%),
 131(17%), 171(18%), 172(17%, M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum Nr. 75

δ=6.3(m, 2H), 6.0(s, 1H), 5.8(m, 2H), 3.3(m, 1H), 3.1(m, 1H),
 2.7(m, 2H), 2.4(s, 1H), 2.1(m, 2H)

^{13}C -NMR (CDCl_3):

Spektrum Nr. 76

$\delta = 153.7(\text{quart}), 137.2(\text{tert}), 135.9(\text{tert}), 134.7(\text{tert}),$
 $134.2(\text{tert}), 133.5(\text{tert}), 84.4(\text{quart}), 58.8(\text{tert}),$
 $51.1(\text{tert}), 45.5(\text{sek}), 42.1(\text{tert}), 40.9(\text{tert})$

IR (Film):

Spektrum Nr. 77

$3450(\text{s}), 3090(\text{m}), 2950(\text{s}), 1725(\text{m}), 1615(\text{w}), 1600(\text{w}),$
 $1350(\text{m}), 1330(\text{s}), 1300(\text{m}), 1270(\text{s}), 1230(\text{m}), 1160(\text{m}),$
 $1140(\text{m}), 1075(\text{s}), 1025(\text{m}), 950(\text{w}), 940(\text{w}), 865(\text{m}), 835(\text{s}),$
 $765(\text{s}), 745(\text{s}), 705(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$

7.8. Versuche zur Addition von Nucleophilen

7.8.1. Versuch zur Reduktion des 9-Methylenbicyclo- [4.2.1]nona-2,4,7-trien (43)²⁸) mit Lithium- aluminiumhydrid

1,0 g (8 mMol) 43 wurden mit 1,0 g (26 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Äther zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte den unveränderten Olefin-Teil von 43. Nach Hydrolyse mit 20 g Eis und Extraktion mit 2 mal je 20 ml Petroläther 40/60 wurde durch Umkondensation des Rückstandes aus den Extrakten 630 mg (63%) 43 zurückgewonnen.

1,0 g (8 mMol) 43 wurden mit 1,0 g (26 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml siedendem THF eine Stunde gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte den unveränderten Olefin-Teil von 43. Nach Hydrolyse mit 20 g Eis und Extraktion mit 2 mal je 20 ml Petroläther 40/60 wurden durch Umkondensation des Rückstandes aus den Extrakten 590 mg (59%) 43 zurückgewonnen.

7.8.2. Versuch zur Reduktion des 11-Methylen-tricyclo-
[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien (107) mit
Lithiumaluminiumhydrid

300 mg (2 mMol) 107 wurden mit 100 mg (3 mMol)
Lithiumaluminiumhydrid 3 Stunden in 50 ml siedendem THF
gerührt. Dann wurde mit 10 g Eis zersetzt, und die wässrige
Phase wurde 2 mal mit je 20 ml Petroläther 40/60 extrahiert.
Die Extrakte wurden mit 20 ml Wasser gewaschen, mit MgSO_4
getrocknet und eingeeengt. Im Rückstand wurde $^1\text{H-NMR}$ -spek-
troskopisch nur 107 festgestellt.

7.8.3. Versuch zur Reaktion von 11-Methylen-tricyclo-
[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien (107) mit
Triphenylphosphoniummethyld

Zu 14 mMol Wittig-Reagenz (entsprechend der Standard
Methode hergestellt) wurde eine Lösung von 1,0 g (6 mMol)
107 in 5 ml THF gegeben. Es wurde 9 Stunden am Rückfluß
erhitzt und dann entsprechend der Standard Wittig-Reaktion
aufgearbeitet. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wurde kein Reak-
tionsprodukt gefunden. Durch Vakuumdestillation wurden
500 mg (50%) 107 zurückgewonnen.

7.8.4. Versuch zur Reaktion von 11-Methylen-tricyclo-
[4.4.1.1^{2,5}]dodeca-3,7,9-trien (107) mit
Dimethylsulfoniummethyld

Bei 0°C wurde aus 15,0 g (74 mMol) Trimethylsulfonium-
jodid in 50 ml THF und 75 mMol einer circa 2M Lösung von
n-Butyllithium in Hexan eine Lösung von Dimethylsulfonium-
methyld bereitete; dazu wurde bei 0°C eine Lösung von 3,0 g
(18 mMol) 107 in 15 ml THF gegeben. Es wurde 2 Stunden bei
+2°C gerührt, dann eine Stunde bei Raumtemperatur. Die
Aufarbeitung erfolgte gemäß der Standard Wittig-Reaktion.
Im Rohprodukt wurde ¹H-NMR-spektroskopisch kein Reak-
tionsprodukt nachgewiesen. Durch Vakuumdestillation wurden
2,3 g (77%) 107 zurückgewonnen.

Literaturverzeichnis

- 1) P.Garrat und P.Vollhard, Aromatizität,
G.Thieme, Stuttgart 1973
a)S.10 b)S.74 c)S.119 d)S.177
- 2) M.Goldstein und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 93,6193(1971)
- 3) P.Bischof, R.Gleiter und E.Heilbronner,
Helv.Cim.Acta 53,1425(1970)
- 4) M.Sakai, J.C.S.Chem.Comm. 1974,6
- 5) J.B.Grutzner und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 94,2200(1972)
- 6) R.W.Hoffmann, R.Schüttler, W.Schäfer und A.Schweig,
Angew.Chem. 84,533(1972)
- 7) R.W.Hoffmann, H.Kurz, M.T.Reetz und R.Schüttler,
Chem.Ber. 108,109(1975)
- 8) R.W.Hoffmann und H.Kurz, Chem.Ber. 108,119(1975)
- 9) J.Becherer, Teil der geplanten Dissertation
Marburg 1976
- 10) E.Heilbronner und H.D.Martin, Helv.Chim.Acta 55,
1490(1972)
- 11) M.A.Battiste, C.L.Deyrup, R.E.Pincock und J.Haywood-
Farmer, J.Am.Chem.Soc. 89,1954(1967)
- 12) J.Haywood-Farmer und R.E.Pincock,
J.Am.Chem.Soc. 91,3020(1969)
- 13) M.S.Baird und C.B.Reese, J.C.S.Chem.Comm. 1972,523
- 14) P.Bischof, E.Heilbronner, H.Prinzbach und H.D.Martin,
Helv.Chim.Acta 54,1072(1971)
- 15) H.D.Martin, S.Kagabu und R.Schwesinger,
Chem.Ber. 107,3130(1974)

- 16) M.Sakai, A.Diaz und S.Winstein,
J.Am.Chem.Soc. 92, 4452 (1970)
- 17) P.Schipper, P.B.J.Driessen, J.W.deHaan und H.M.Buck,
J.Am.Chem.Soc. 96, 4706 (1974)
- 18) E.L.Allred und J.C.Hinshaw, Tetrahedron Lett. 1968, 1293
- 19) L.A.Paquette und J.R.Dunkin, J.Am.Chem.Soc. 96, 1220 (1974)
- 20) G.A.Russel, K.D.Schmitt und J.Mattox,
J.Am.Chem.Soc. 97, 1882 (1975)
- 21) M.Z.Haq, J.Org.Chem. 37, 3015 (1972)
- 22) A.Diaz, J.Fulcher, M.Sakai und S.Winstein,
J.Am.Chem.Soc. 96, 1265 (1974)
- 23) A.Diaz und J.Fulcher, J.Am.Chem.Soc. 96, 7954 (1974)
- 24) D.C.Sanders und H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 95, 6858 (1973)
- 25) A.Diaz, J.Fulcher, R.Cetina, M.Rubio und R.Reynoso,
J.Org.Chem. 40, 2459 (1975)
- 26) A.Diaz und J.Fulcher, J.Am.Chem.Soc. 98, 798 (1976)
- 27) W.Kirmse und G.Voigt, J.Am.Chem.Soc. 96, 7598 (1974)
- 28) M.T.Reetz, R.W.Hoffmann, W.Schäfer und A.Schweig,
Angew.Chem. 85, 45 (1973)
- 29) H.Kurz, Diplomarbeit, Univ.Marburg 1973
a) S. 28 b) S. 39 c) S. 65
- 30) C.S.Clark und B.L.Johnson, Tetrahedron Lett. 1967, 617
- 31) B.Halton, M.A.Battiste, R.Rehberg, C.L.Deyrup und
M.E.Brennan, J.Am.Chem.Soc. 89, 5964 (1967)
- 32) S.C.Clark und B.L.Johnson, Tetrahedron 27, 3555 (1971)
- 33) R.R.Sauers, J.Am.Chem.Soc. 81, 4873 (1959)

- 34) W.L.Dilling und J.A.Alford, J. Am. Chem. Soc. 96, 3615 (1974)
- 35) E.M.Burgess, H.R.Penton jr. und E.A.Taylor,
J. Org. Chem. 38, 26 (1973)
- 36) J.Warkentin, Can. J. Chem. 48, 1391 (1970)
- 37) W.G.Dauben und R.J.Twieg, Tetrahedron Lett. 1974, 531
- 38) L.A.Paquette und J.C.Stowell, J. Am. Chem. Soc. 92,
2584 (1970)
- 39) W.G.Dauben, M.G.Buzzolini, C.H.Schallhorn, D.L.Whalen
und J.K.Palmer, Tetrahedron Lett. 1970, 787
- 40) W.G.Dauben, C.H.Schallhorn und D.L.Whalen,
J. Am. Chem. Soc. 93, 1446 (1971)
- 41) L.A.Paquette, Accts. Chem. Res. 4, 280 (1971)
- 42) L.A.Paquette und J.C.Stowell, J. Am. Chem. Soc. 93,
2459 (1971)
- 43) D.R.James, G.H.Birnberg und L.A.Paquette,
J. Am. Chem. Soc. 96, 7465 (1974)
- 44) L.A.Paquette, J.S.Ward, R.A.Boggs und W.B.Farnham,
J. Am. Chem. Soc. 97, 1101 (1975)
- 45) R.L.Cargill, T.Y.King und A.B.Sears,
J. Org. Chem. 36, 1423 (1971)
- 46) P.R.Schleyer, J.J.Harper, G.L.Dunn, V.J.diPisquao
und J.R.E.Hoover, J. Am. Chem. Soc. 89, 698 (1967)
- 47) K.V.Scherer jr., R.S.Lunt III und G.A.Ungefug,
Tetrahedron Lett. 1965, 1199
- 48) C.M.Anderson, J.B.Bremner, J.W.Mc Coy und R.N.Warrener,
Tetrahedron Lett. 1968, 1255
- 49) R.W.Hoffmann und M.T.Reetz, unveröffentlicht

- 50) W.G.Dauben und L.N.Reitman, J.Org.Chem. 40,835(1975)
- 51) P.G.Gassman und J.L.Marshall, Org.Syn.Coll.Vol. 5,
424(1974)
- 52) P.Bruck, D.Thompson und S.Winstein,
Chem.Ind. (London) 1960,405
- 53) P.G.Gassman und P.G.Pape, J.Org.Chem. 29,160(1964)
- 54) D.J.Schuster und C.W.Kim, J.Am.Chem.Soc. 96,7437(1974)
- 55) R.L.Blankespoor, J.Am.Chem.Soc. 96,6196(1974)
- 56) E.H.Schmid, Dissertation, Zürich 1973
- 57) J.Csomor, Diplomarbeit, Univ.Marburg 1974
- 58) G.A.Russel, P.R.Whittle, C.S.C.Chung, Y.Kosugi, K.Schmitt
und E.Goetttert, J.Am.Chem.Soc. 96,7053(1974)
- 59) K.Alder, H.K.Schäfer, H.Esser, H.Krieger und R.Reubke,
Liebigs Ann.Chem. 593,23
- 60) W.C.Evans, J.M.Ridgion und J.L.Simonsen,
J.Chem.Soc. 1934,137
- 61) C.A.Brown, D.Barton und S.Sivram, Synthesis 1974,434
- 62) V.Mark, J.Org.Chem. 39,3181(1974)
- 63) S.Yamada, K.Tomioka und K.Koga, Tetrahedron Lett. 1976,61
- 64) A.Murai, K.Nishizakura, N.Katsui und T.Masamune,
Tetrahedron Lett. 1975,4399
- 65) M.Larcheveque und T.Cuvigny, Tetrahedron Lett. 1975,3851
- 66) R.Schröter in Methoden der organischen Chemie,
(Houben-Weyl-Müller), Bd. XI/1, S.341
G.Thieme, Stuttgart 1957
- 67) D.M.Butler und R.A.Snow, Can.J.Chem. 50,795(1972)
- 68) A.Florey und P.Vogel, Helv.Chim.Acta 58,1488(1975)

- 69) A.Simon und U.Uhlig, Chem.Ber. 85,977(1952)
- 70) J.Goerdeler in Methoden der organischen Chemie,
(Houben-Weyl-Müller), Bd. XI/2, S.586
G.Thieme, Stuttgart 1958
- 71) H.H.Wassermann und B.H.Lipshutz, Tetrahedron Lett.
1975, 4611
- 72) E.J.Corey und H.E.Ensley, J.Am.Chem.Soc. 97,6909(1975)
- 73) B.M.Trost und Y.Tamaru, J.Am.Chem.Soc. 97,3528(1975)
- 74) D.J.Schuster und C.W.Kim, J.Org.Chem. 40,505(1975)
- 75) R.C.Cookson, B.V.Drake, J.Hudec und A.Morrison,
J.C.S.Chem.Comm. 1966,15
- 76) S.Ito, Y.Fujise, T.Okuda und Y.Inoue,
Bull.Chem.Soc.Jap. 39,1351(1966)
- 77) S.Ito, K.Sakan und Y.Fujise, Tetrahedron Lett. 1970,2873
- 78) J.Haywood-Farmer, B.T.Friedlander und L.M.Hammond,
J.Org.Chem. 38,3145(1973)
- 79) J.Haywood-Farmer, B.T.Friedlander, A.Crowford,
L.M.Thompson und W.Wetzer, Can.J.Chem. 53,3078(1975)
- 80) E.J.Corey und M.Chaykovsky, J.Am.Chem.Soc. 87,1353(1965)
- 81) E.J.Corey und M.Chaykovsky, J.Am.Chem.Soc. 84,867(1962)
- 82) M.Karplus und J.A.Pople, J.Chem.Phys. 38,2803(1963)
- 83) B.V.Cheney und D.M.Grant, J.Am.Chem.Soc. 89,5318(1967)
- 84) B.M.Lynch, J.C.S.Chem.Comm. 1968,1337
- 85) F.G.Weigert und J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 90,
3543(1968)
- 86) R.H.Levin und L.Weingarten, Tetrahedron Lett. 1975,611

- 87) G.R.Reeg und M.J.Green, J.Chem.Soc. B 1968, 387
- 88) D.E.Dorman, M.Jautelat und J.D.Roberts,
J.Org.Chem. 36, 2757 (1971)
- 89) E.L.ElIEL, W.F.Bailey, L.D.Kopp, R.L.Willer, D.M.Grant,
R.Bertrand, K.A.Christensen, D.K.Dalling, M.W.Duch,
E.Wenkert, F.M.Schell und D.W.Cochran,
J.Am.Chem.Soc. 97, 322 (1975)
- 90) H.Tanida, T.Tsuji und T.Irie, J.Am.Chem.Soc. 89,
1953 (1967)
- 91) S.Winstein, M.Shatavsky, C.Norton und R.B.Woodward,
J.Am.Chem.Soc. 77, 4183 (1955)
- 92) S.Winstein und C.Ordroneau, J.Am.Chem.Soc. 82,
2084 (1960)
- 93) A.P.Jovanovich und J.B.Lambert, J.Chem.Soc. B
1971, 1129
- 94) R.M.Coates und J.L.Kirkpatrick, J.Am.Chem.Soc. 90,
4162 (1968)
- 95) L.A.Paquette und M.J.Epstein, J.Am.Chem.Soc. 95,
6717 (1973)
- 96) J.Haywood-Farmer, Chem.Rev. 1974, 315
- 97) C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 86, 1853 (1964)
- 98) P.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 86, 1854 (1964)
- 99) H.C.Brown und J.Muzzio, J.Am.Chem.Soc. 88, 2811 (1966)
- 100) P.Wilder jr. und A.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 78,
868 (1956)
- 101) S.C.Clarke, K.J.Frayne und B.L.Johnson,
Tetrahedron 25, 1265 (1969)

- 102) C.D.Gutsche und T.D.Smith, J. Am. Chem. Soc. 82, 4067(1960)
- 103) T.H.Antkowiak, D.C.Sanders, G.B.Trimitsis, J.B.Press und H.Shechter, J. Am. Chem. Soc. 94, 5366(1972)
- 104) C.F.H.Allen, T.H.Davis, D.W.Stewart und J.A.van Allan, J. Org. Chem. 20, 306(1955)
- 105) C.Altona und M.Sundaralingen, Acta Crystallogr. B 28, 1806(1972)
- 106) E.D.Bergmann, Chem. Rev. 1968, 41
- 107) J.Granoth und Y.Segall, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 887
- 108) D.J.Collins und J.J.Hobbs, Aust. J. Chem. 27, 1731(1974)
- 109) K.Hafner und E.Sturm, Angew. Chem. 76, 862(1964)
- 110) B.M.Trost und R.M.Cory, J. Org. Chem. 37, 1106(1972)
- 111) A.Maercker in Organic Reactions, Bd. 14, S. 301 J. Wiley, New York 1965
- 112) H.J.Bestmann in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. 5, S. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1967
- 113) H.J.Bestmann und R.Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. 20, 88(1971)
- 114) G.W.Klump, J.W.F.K.Barnick, A.H.Veefkind und F.H.Bickelhaupt, Rec. Trav. Chem. Pays-Bas 88, 775(1969)

Lebenslauf

Ich wurde am 9. November 1947 in Marburg geboren; meine Eltern sind der Konrektor Karl Kurz und seine Ehefrau Anneliese geb. Battenberg.

Von 1954 bis 1958 besuchte ich die Otto Ubbelohde Schule in Marburg, anschließend das Gymnasium Philippinum, an dem ich 1966 die Reifeprüfung bestand.

Vom Januar 1967 bis zum März 1968 leistete ich den Wehrdienst beim Bundesgrenzschutz ab.

Im Sommersemester 1968 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich am 1. Juni 1970 ab.

Am 28. April 1972 heiratete ich die Zahnarzthelferin Ulrike Gnädig.

Am 13. Juli 1972 bestand ich die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung und führte vom Oktober 1972 bis zum Dezember 1973 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann eine Diplomarbeit durch. Unter seiner Anleitung entstand auch die vorliegende Dissertation in der Zeit vom Januar 1974 bis zum Mai 1976.

Seit dem 16. Januar 1975 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg tätig.

